



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Grain size effect on ionic conductivity in
Ga-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte
for all solid-state Li ion batteries

전고체 리튬 이온 전지용

Ga 도핑된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 고체 전해질의
이온 전도도에 대한 결정립 크기 효과

2020년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

박한얼

Grain size effect on ionic conductivity in
Ga-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte
for all solid-state Li ion batteries

지도교수 홍 성 현

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2020년 7월

서울대학교 대학원
재료공학부
박한얼

박한얼의 석사 학위논문을 인준함
2020년 6월

위 원 장	<u>박 찬</u>	(인)
부 위 원 장	<u>홍 성 현</u>	(인)
위 원	<u>김 미 영</u>	(인)

초록

Grain size effect on ionic conductivity in
Ga-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte
for all solid-state Li ion batteries

Haneol, Park

Department of Material Science and
Engineering

The Graduate School

Seoul National University

리튬 이차전지는 다른 이차 전지에 비해 높은 에너지 밀도를 얻는 것이 가능하여 휴대용 전자 기기, 전기 차, 에너지 저장 장치로의 활용도가 높다. 하지만 상용화된 리튬 이온 전지는 대부분 액체 전해질을 사용하고 있고 그로 인한 낮은 화학적 안정성, 가연성 등으로 인해 많은 안전성의 문제가 대두 되었다. 액체 전해질을 고체전해질로 대체한다면 현재 리튬 이온 전지의 문제를 해결할 수

있을 것으로 기대되며 고체전해질을 사용한 전고체 리튬 이온 전지의 다양한 연구가 진행되고 있다.

다양한 무기계 고체전해질 중 가넷 구조를 가진 산화물계 고체전해질인 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)는 높은 이온 전도도 ($10^{-3}\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), 리튬 금속과의 높은 안정성, 넓은 전위창 범위 (0-4.5~9V) 등으로 인해 유기 전해질을 대체할 수 있는 가능성이 높은 물질로 많은 주목을 받고 있다. 가넷 구조의 LLZO는 정방정상 (tetragonal phase, space group $I4_1/acd$) 구조 또는 입방정상 (cubic phase, space group $Ia-3d$)을 가진다. 입방정상 구조는 정방정상 구조 보다 10^2 정도 높은 이온 전도도를 가지는 것으로 보고되어 있다. 높은 이온 전도도 특성을 구현하기 위해서는 입방정상 구조를 형성해야 하지만 입방정상 구조는 실온에서 불안정하고 1200 °C 이상의 높은 소결 온도가 요구되며 높은 온도에서는 리튬의 휘발로 인해 가넷 구조의 리튬 이온의 농도가 낮아지는 결과를 초래하게 된다. 그러므로 이온 전도도가 더 높은 입방정상 구조의 LLZO를 실온에서 안정화시키기 위해 Al^{3+} , Ga^{3+} 등과 같은 양이온 도핑이 도입되었다. 리튬 자리에 양이온이 치환되며 전하 균형을 맞추기 위해 리튬 빈자리가 형성 되고 리튬 이온의 질서를 감소시킨다. 리튬 빈자리는 엔트로피를 증가시키고 프리에너지를 감소시켜 입방정상 구조의 안정화를 가져 온다.

갈륨 도핑된 LLZO (Ga-LLZO)는 1200 °C 이하의 소결 온도에서 입방정상을 형성하고 이온 전도도가 다른 양이온을 도핑했을 때 보다 비교적 높기 때문에 전고체 전지용 고체전해질로써

높은 가능성을 가지고 있다. 결정립의 크기와 밀도는 이온 전도도를 결정짓는데 있어서 중요하며 이온 전도도를 향상시키기 위해서는 최적화된 결정립의 크기를 찾아야 한다. Ga-LLZO에서 밀도와 결정립의 크기, 이온 전도도와 관계가 명확하게 밝혀지지 않았다.

본 연구에서는 동일한 양의 갈륨을 도핑한 LLZO의 밀도를 동일하게 구현한 상태에서 결정립의 크기를 변화시켜 결정립의 크기와 전체 이온 전도도의 상관관계를 규명하여 Ga-LLZO의 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 방법을 모색하고자 하였다. 결정립의 크기를 조절하기 위해 상압 소결법 (Conventional Sintering, CS, 990 °C, 1000 °C, 1150 °C / 8시간)으로 소결 온도를 변화시키고 2단계 소결법 (Two-Step Sintering, TSS, 1150 °C / 1초-1000 °C / 8시간)을 적용하였다. 고체상반응을 통해 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.3Ga-LLZO)를 합성하였다. 상압 소결한 0.3Ga-LLZO의 소결 밀도는 소결 온도가 CS 990, 1000°C, 1150 °C에서 모두 약 94 % 대의 상대 밀도로 거의 동일한 반면, CS 990, 1000, 1150 °C로 소결 온도가 높아질수록 평균 결정립의 크기가 커졌고 전체 이온 전도도 또한 높아졌다. 결정립 크기가 가장 큰 ($\geq 200 \mu\text{m}$) CS 1150 °C 펠릿은 $1.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 가장 높은 전체 이온 전도도를 나타내었다. TSS 펠릿의 경우 95.8 %로 상대 밀도가 가장 높지만 결정립은 CS 1000 °C와 CS 1150 °C 펠릿의 중간 크기를 가져 전체 이온 전도도 또한 CS 1000 °C와 CS 1150 °C 펠릿의 중간 영역에 해당하는 $9.97 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 가졌다. 즉, 0.3Ga-LLZO의 전체 이온 전도도는 밀도의 영향을 받기 보다는 결

정립 크기가 커질수록 더 높아지는 것으로 확인되었다. 결정립의 크기가 커지게 되면 결정립/결정립계의 비가 커지게 되고 결정립계 저항의 감소로 인해 전체 저항이 감소하여 전체 이온 전도도가 증가하게 된다.

0.3Ga-LLZO는 1000 °C 이상의 소결 온도에서 조대 결정립 성장이 일어났고 결정립 크기가 커 낮은 결정립계 저항을 가진다. 0.3Ga-LLZO의 조대 결정립 성장의 원인은 두 가지로 추정된다. 첫째, 과량으로 넣어준 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 고온에서 Li_2O 가스로 분해되고 액상으로 응결이 일어나 액상 소결을 통해 결정립 성장을 촉진하게 되기 때문으로 생각할 수 있다. 둘째, 소결 과정에서 형성되는 액상의 Li-Ga-O 화합물로 인한 결정립 성장이다. Li-Ga-O 화합물은 액상의 형태로 결정립계에 존재하여 액상소결을 통해 모세관압력에 의하여 결정립을 서로 끌어당기고, 결정립간의 양이온 확산을 증가시켜 결정립 성장을 촉진하는 것으로 보인다. 결정립 크기가 작은 CS 990 °C 0.3Ga-LLZO의 경우 갈륨이 벌크 영역에 고르게 분포하고 있는 반면, 조대 결정립 성장이 일어난 CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO는 결정립계에서 갈륨이 높게 검출되었고 TEM 회절 패턴 분석을 통해 결정립계에 LiGaO_2 단결정이 존재하는 것을 확인하였다.

최종적으로 전체 이온 전도도를 최적화시키기 위해 갈륨의 함량을 조절하여 특성을 평가하였다. CS 1150 °C 0.25Ga-LLZO는 CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO 보다 높은 95.0 %의 상대 밀도와 $1.47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 전체 이온 전도도를 나타내었다.

0.25Ga-LLZO는 0.3Ga-LLZO 보다 높은 밀도로 인해 벌크 이온 전도도가 향상되었고 0.3Ga-LLZO 보다 결정립 성장이 더 많이 일어나 더 낮은 결정립 저항을 가져 높은 전체 이온 전도도를 나타내는 것으로 판단된다. 0.25Ga-LLZO 또한 0.3Ga-LLZO와 마찬가지로 Li-Ga-O 화합물의 액상 소결로 인한 결정립 성장이 촉진된 것으로 보이며 TEM 회절 패턴 분석을 통해 LiGaO₂ 단결정이 결정립계에 존재하는 것을 확인하였다. CS 1150℃ 소결 조건에서 0.25Ga-LLZO는 결정립 크기를 증가시키고 전체 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 최적의 갈륨 농도로 보인다.

주요어: 전고체 리튬 이온 전지, 고체전해질, 결정립 크기, 갈륨 도핑 LLZO, 액상 소결, 조대 결정립 성장

학번: 2018-25731

목차

초록.....	i
목차.....	vi
Figure 목록.....	viii
Table 목록.....	xiii
1장. 서론.....	1
1.1 전고체 리튬 이온 전지용 고체전해질.....	1
1.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 고체전해질.....	5
1.2.1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 구조.....	5
1.2.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 고체전해질의 이온 전도도 향상.....	11
1.3 갈륨 도핑된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	16
1.4 연구 목적.....	23
2장. 실험 방법.....	28
2.1 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 합성.....	28

2.2 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 소결.....	32
2.3 특성 평가.....	34
 3장. 결과 및 고찰.....	 37
3.1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 와 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 소결 밀도에 따른 이온 전도도.....	37
3.2 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 결정립 크기 효과.....	43
3.2.1 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 갈륨 함량 선택.....	43
3.2.2 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 소결 조건별 특성.....	47
3.2.3 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 초대 결정립 성장.....	57
3.3 $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 높은 이온 전도도.....	68
 4장. 결론.....	 78
참고문헌.....	81
Abstract.....	93

Figure 목록

Figure 1.1	다양한 고체 전해질 물질의 특징.....	3
Figure 1.2	연도별 보고된 LLZO 관련 논문의 수.....	4
Figure 1.3	정방정상 LLZO의 결정 구조.....	7
Figure 1.4	(a) 입방정상 LLZO의 결정 구조, (b) Li1 site와 Li2 site 주위의 배위 다면체.....	8
Figure 1.5	입방정상 LLZO에서 3차원적인 네트워크 구조를 형성하는 리튬 원자의 배열.....	9
Figure 1.6	(a) 입방정상 LLZO, (b) 정방정상 LLZO에서 리튬 원자 배열로 구성된 loop 구조.....	10
Figure 1.7	소결 과정을 거친 후 소결 첨가제의 분포.....	14
Figure 1.8	(a) Li_2O_6 - Li_1O_4 - Li_2O_6 로 연결되는 리튬 이동 경로, (b) 리튬 이온 수송 경로의 bottleneck size.....	15
Figure 1.9	리튬 이온과 알루미늄 이온이 도핑 되었을 때 233K 에서 리튬 이온의 Density volume map.....	18
Figure 1.10	(a) $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 결정 구조, (b) Li^+ 와 Ga^{3+} 의 주변 환경, (c) $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에서 리튬 이온의 확산 경로 (diffusion pathways).....	19
Figure 1.11	다양한 온도에서 소결 했을 때 $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 Cross section SEM 이미지 (a) 1100 °C,	

	(b) 1150 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C. Li _{7-3x} Ga _x La ₃ Zr ₂ O ₁₂ 의 Cross section SEM 이미지 (e) x = 0, (f) x = 0.1, (g) x = 0.15, (h) x = 0.2.....	22
Figure 1.12	0.5Ga-LLZO의 SEM 이미지 (a) SPS 950 °C, 5 min, (b) SPS + CS 950 °C, 5h, (c) SPS + CS 1000 °C, 5h, (d) SPS + CS 1100 °C, 5h.....	25
Figure 1.13	0.5Ga-LLZO SPS 및 SPS + CS 펠릿 (pellet)의 실온에서 이온 전도도와 (a) 평균 결정립 크기, (b) 밀도와의 관계.....	26
Figure 1.14	Chen-Wang에 의한 2단계 소결법 도식.....	27
Figure 2.1	Li _{6.4} Al _{0.2} La ₃ Zr ₂ O ₁₂ 의 하소 온도별 SEM 이미지 (a) 하소하지 않은 파우더, (b) 600 °C, 6시간 하소, (c) 700 °C, 6시간 하소, (d) 800 °C, 12시간 하소 후 파우더 형상.....	30
Figure 2.2	도핑 원소별 LLZO의 600 °C, 6시간 하소 후 파우더 SEM 이미지 (a) 도핑하지 않은 LLZO, (b) 0.2Al-LLZO, (c) 0.2Ga-LLZO, (d) 0.25Ga-LLZO, (e) 0.3Ga-LLZO.....	31
Figure 2.3	Ga-LLZO의 합성부터 소결까지 단계별 모식도	33
Figure 2.4	실온에서 측정한 Li _{6.4} Ga _{0.2} La ₃ Zr ₂ O ₁₂ 의 나이퀴스트 플롯.....	36
Figure 3.1	도핑하지 않은 LLZO 소결 온도별 XRD 패턴.....	39

Figure 3.2	0.2Al-LLZO의 소결 온도별 XRD 패턴.....	40
Figure 3.3	도핑하지 않은 LLZO와 0.2Al-LLZO의 소결 온도별 상대 밀도, 이온 전도도 및 1250 °C에서 소결한 도핑하지 않은 LLZO의 표면에 생긴 구멍의 이미지.....	41
Figure 3.4	(a) 도핑하지 않은 LLZO와 (b) 0.2Al-LLZO의 EIS 데이터.....	42
Figure 3.5	1000°C, 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 XRD 패턴.....	45
Figure 3.6	1000°C, 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.3$ 의 EIS 데이터.....	46
Figure 3.7	소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 XRD 패턴.....	50
Figure 3.8	소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 단면 광학 현미경 이미지 (a) CS 990 °C, (b) CS 1000 °C, (c) TSS, (d) CS 1150 °C.....	51
Figure 3.9	소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 단면 SEM 이미지 (a) CS 990 °C, (b) CS 1000 °C, (c) TSS, (d) CS 1150 °C.....	52
Figure 3.10	소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 EIS 데이터.....	53
Figure 3.11	소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 아레니우스 플롯...	54
Figure 3.12	(a) CS 990 °C와 (b) CS 1150 °C 펠릿의 파단면 SEM 이미지.....	56

Figure 3.13	과량으로 넣어준 리튬의 함량별 도핑하지 않은 LLZO의 XRD 패턴.....	61
Figure 3.14	14 wt%, 15 wt% 리튬을 과량으로 넣어준 도핑하지 않은 LLZO의 EIS 데이터.....	62
Figure 3.15	(a) 10 wt%, (b) 13 wt%, (c) 14 wt%, (d) 15 wt%의 리튬을 과량으로 넣어준 도핑하지 않은 LLZO의 단면 SEM 이미지.....	64
Figure 3.16	(a), (b) CS 990 °C 0.3Ga-LLZO, (c), (d) CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO의 결정립 및 결정립계 SEM 이미지 및 EDS map 데이터.....	65
Figure 3.17	CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO에서 갈륨이 존재하는 인접한 결정립 (Figure 3.16 (c)에 해당)의 (a) SEM 이미지, (b) EDS Ga map 분석 데이터, (c) EBSD orientation (ND) map 데이터.....	66
Figure 3.18	CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO의 (a) 결정립 (Area 1)과 결정립계 (Area 3)의 고해상도 TEM 이미지, (b) 결정립계 (Area 3)의 회절 패턴, (c) [1 0 0] zone axis에서 시뮬레이션을 통해 얻은 회절 패턴, (d) [1 0 0] zone axis 시뮬레이션에서 얻은 LiGaO ₂ 의 결정 구조.....	67
Figure 3.19	CS 1150°C, 8시간 소결한 Li _{7-3x} Ga _x La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (x = 0.2, 0.25, 0.3)의 XRD 패턴.....	70
Figure 3.20	CS 1150°C, 8시간 소결한 Li _{7-3x} Ga _x La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (x = 0.2, 0.25, 0.3)의 EIS 데이터.....	71

Figure 3.21	CS 1150℃ 0.3Ga-LLZO의 단면 (a) SEM 이미지, (c) 광학 현미경 이미지와 0.25Ga-LLZO의 단면 (b) SEM 이미지, (d) 광학 현미경 이미지....	72
Figure 3.22	CS 1150℃, 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 아레니우스 플롯.....	73
Figure 3.23	CS 1150 ℃ 0.25Ga-LLZO의 결정립 및 결정립계 SEM 이미지 및 EDS map 데이터.....	74
Figure 3.24	CS 1150 ℃ 0.25Ga-LLZO에서 갈륨이 존재하는 인접한 결정립의 (a) SEM 이미지, (b) EDS Ga map 분석 데이터, (c) EBSD orientation (ND) map 데이터.....	75
Figure 3.25	CS 1150 ℃ 0.25Ga-LLZO의 (a) 결정립 (Area 2)과 결정립계 (Area 3)의 고해상도 TEM 이미지, (b) 결정립계 (Area 3)의 회절 패턴, (c) $[0 -1 1]$ zone axis에서 시뮬레이션을 통해 얻은 회절 패턴, (d) $[0 -1 1]$ zone axis 시뮬레이션에서 얻은 LiGaO_2 의 결정 구조.....	76
Figure 3.26	1150 ℃ 0.25Ga-LLZO의 (a) SEM 이미지 및 EDS Ga map 데이터, (b) EBSD orientation (ND) map 데이터, (c) Area 1, 2에 해당하는 단면의 저배율 TEM 이미지, (d) Area 1, 2에 해당하는 단면의 고해상도 TEM 이미지.....	77

Table 목록

Table 1.1	$\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 상대 밀도, 전체 이온 전도도, 활성화 에너지.....	20
Table 1.2	다양한 소결 온도에서 $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 벌크 전도도, 입계 전도도, 전체 이온 전도도, 활성화 에너지 및 벌크 밀도.....	21
Table 1.3	$\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$)의 전체 이온 전도도, 활성화 에너지 및 벌크 밀도..	21
Table 3.1	$\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 상대 밀도 및 전체 이온 전도도.....	46
Table 3.2	소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 상대 밀도, 결정립 크기, 벌크 이온 전도도, 전체 이온 전도도 및 활성화 에너지.....	55
Table 3.3	과량으로 넣어준 리튬의 함량별 도핑하지 않은 LLZO의 결정상, 상대 밀도, 전체 이온 전도도...	63
Table 3.4	CS 1150℃, 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 상대 밀도, 벌크 이온 전도도, 전체 이온 전도도, 활성화 에너지.....	73

1장. 서론

1.1 전고체 리튬 이온 전지용 고체전해질

화학반응으로 생성되는 에너지를 전기에너지로 이용하고 충방전을 통해 재사용이 가능하도록 고안된 이차전지는 대부분의 전자기기에 사용되고 있다. 그 중 리튬 이차전지는 다른 이차전지에 비해 높은 에너지 밀도를 얻는 것이 가능하여 휴대용 전자 기기, 전기차, 에너지 저장 장치로의 활용에 많은 주목을 받고 있다 [1]. 하지만 상용화된 리튬 이온 전지는 대부분 액체 전해질을 사용하고 있고 그로 인한 낮은 화학적 안정성, 가연성 등으로 인해 많은 안전성의 문제가 대두되었다 [2]. 액체 전해질을 고체전해질로 대체한다면 현재 리튬 이온 전지의 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대되며 고체전해질을 사용한 전고체 리튬 이온 전지의 다양한 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 고체전해질은 폴리머와 무기계 고체전해질로 구분되어 질 수 있다 [3]. 폴리머 고체전해질의 경우 비용, 생산, 공정의 측면에서 유리한 반면 [4, 5], 낮은 이온 전도도, 낮은 기계적 강도 특성을 나타내고 제한된 전기 화학적 안정 범위를 가진다 [5-7]. 대조적으로 안정성이 높고 기계적 강도가 높은 무기계 고체전해질은 유기 전해질의 강력한 대안으로 부각되고 있다. Figure

1.1은 다양한 종류의 고체전해질의 특징을 내었다. 산화물계, 황화물계, 하이드라이드계 등 다양한 무기계 고체전해질 중 가넷 구조를 가진 산화물계 고체전해질인 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)는 높은 이온 전도도 ($10^{-3}\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), 리튬 금속과의 높은 안정성, 넓은 전위 창 범위 (0-4.5~9V) 등으로 인해 유기 전해질을 대체할 수 있는 가능성이 높은 물질로 많은 주목을 받고 있다 [8-10]. Figure 1.2는 2011년부터 보고된 LLZO 관련 논문의 수를 보여준다.

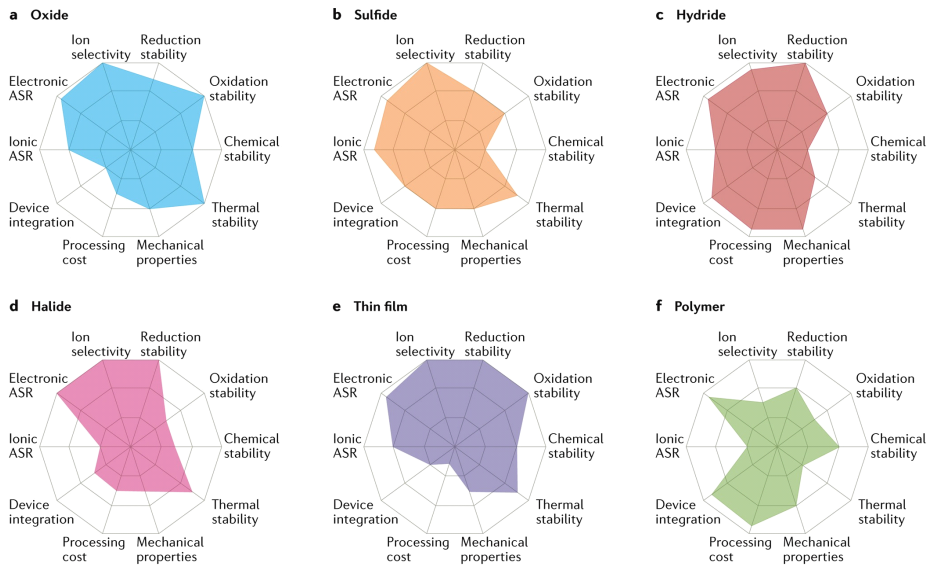


Figure 1.1 다양한 고체 전해질의 특징 [5].

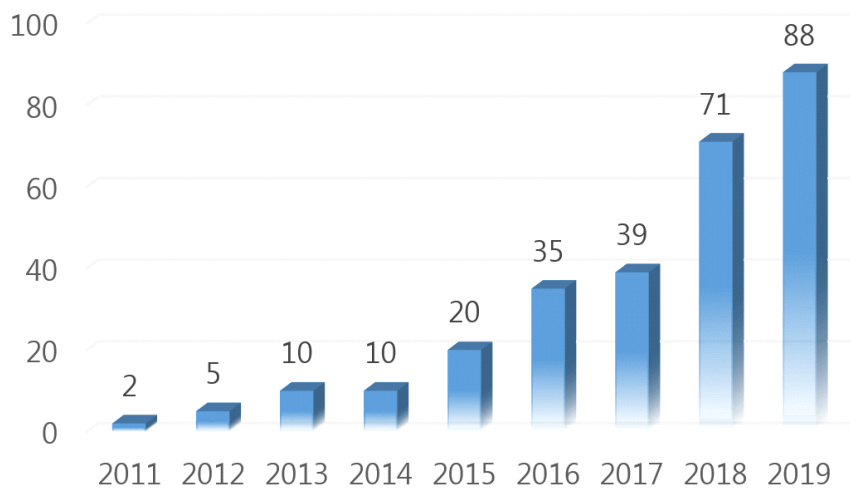


Figure 1.2 연도별 보고된 LLZO 관련 논문의 수 (출처 : web of science 검색).

1.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 고체전해질

1.2.1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 구조

가넷 구조의 LLZO는 정방정상 (tetragonal phase, space group $I4_1/acd$) 구조 또는 입방정상 (cubic phase, space group $Ia-3d$)을 가진다 [11, 12]. Figure 1.3과 Figure 1.4는 각각 정방정상 LLZO와 입방정상 LLZO의 구조를 나타내었다. 입방정상 구조는 정방정상 구조 보다 10^2 정도 높은 이온 전도도를 가지는 것으로 보고되어 있다 [9]. 입방정상 구조 LLZO는 8면체 자리에 리튬 이온이 (Li2 site) 뒤틀린 형태를 하고 있어 4면체의 리튬 이온 자리(Li1 site) 과의 짧은 거리 (1.602 Å)로 인해 리튬 이온의 이동이 용이하고 Figure 1.5 에서와 같이 3차원적인 네트워크 구조를 가지기 때문에 리튬 이온의 확산이 잘 일어나게 된다 [12, 13]. 반면 정방정상 LLZO의 경우 Figure 1.6 에서 볼 수 있듯이 리튬 이온간 질서 정연한 loop 구조를 가지고 리튬 이온간의 거리는 보통 2.5 Å 이상으로 길다 [12]. 정방정상 LLZO는 구조적인 strain을 줄이기 위해 리튬 이온 간 거리가 증가하여 질서 있는 격자구조를 가지면서 안정화 되고 [14] 2차원적인 리튬 확산 메커니즘으로 인해 입방정상 구조일 때 보다 더 낮은 이온 전도도를 나타낸다 [13].

높은 이온 전도도 특성을 구현하기 위해서는 입방정상 구조를 형성해야 하지만 입방정상 구조는 실온에서 불안정하고 1200 °C 이상의 높은 소결 온도가 요구되며 [10] 높은 온도에서는 리튬의

휘발로 인해 가넷 구조의 리튬 이온의 농도가 낮아지는 결과를 초래하게 된다. 그러므로 이온 전도도가 더 높은 입방정상 구조의 LLZO를 실온에서 안정화시키기 위해 Al^{3+} , Ga^{3+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} 등과 같은 양이온 도핑이 도입되었다 [9, 15–24]. 리튬 자리에 양이온이 치환되며 전하 균형을 맞추기 위해 리튬 빈자리가 형성 되고 리튬 이온의 질서를 감소시킨다 [15]. 그것은 엔트로피를 증가시키고 프리에너지를 감소시켜 입방정상 구조의 안정화를 가져 온다 [14].

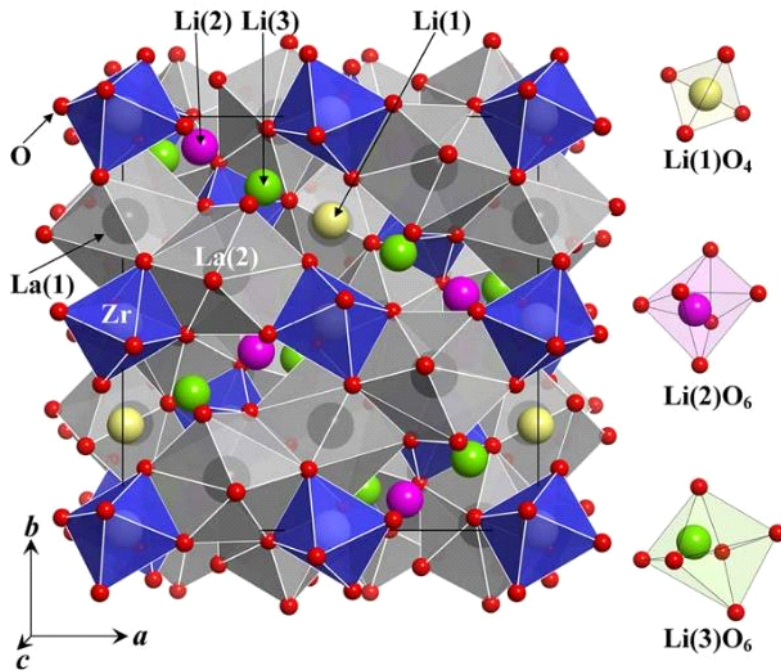


Figure 1.3 정방정상 LLZO의 결정 구조 [11].

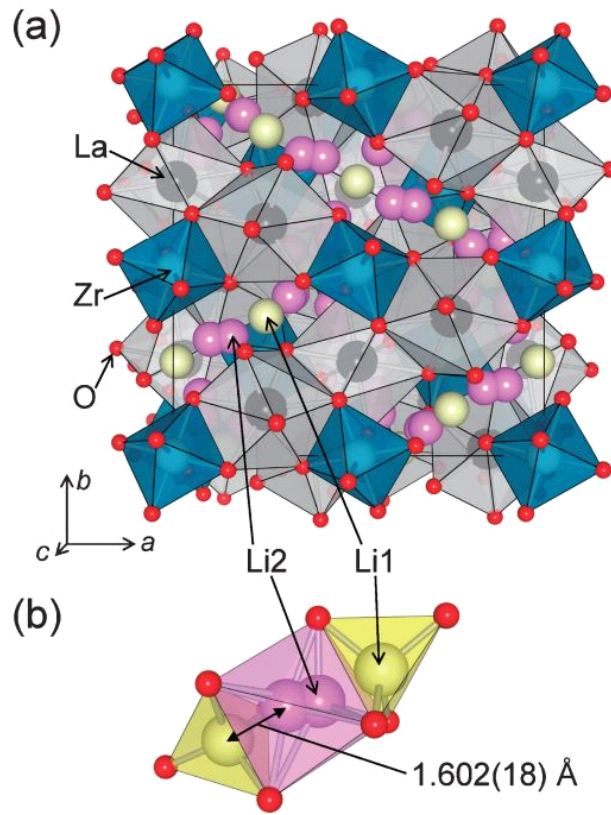


Figure 1.4 (a) 입방정상 LLZO의 결정 구조, (b) Li1 site와 Li2 site 주위의 배위 다면체 [12].

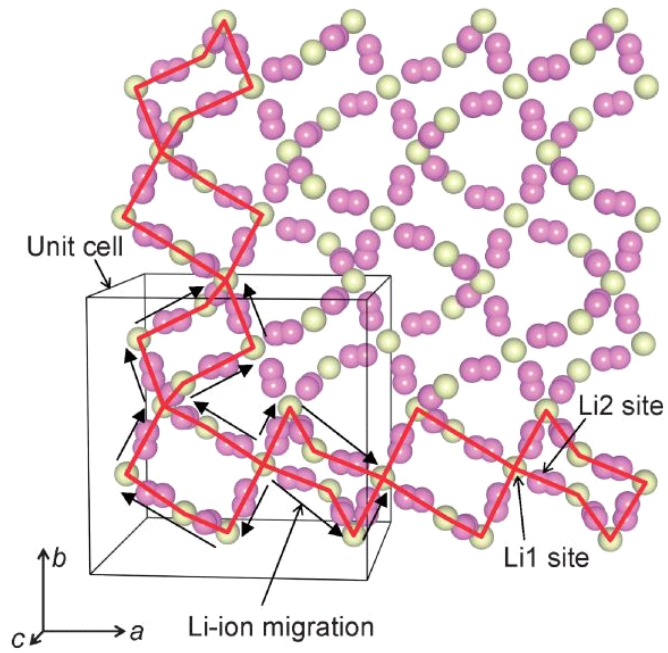


Figure 1.5 입방정상 LLZO에서 3차원적인 네트워크 구조를 형성하는 리튬 원자의 배열 [12].

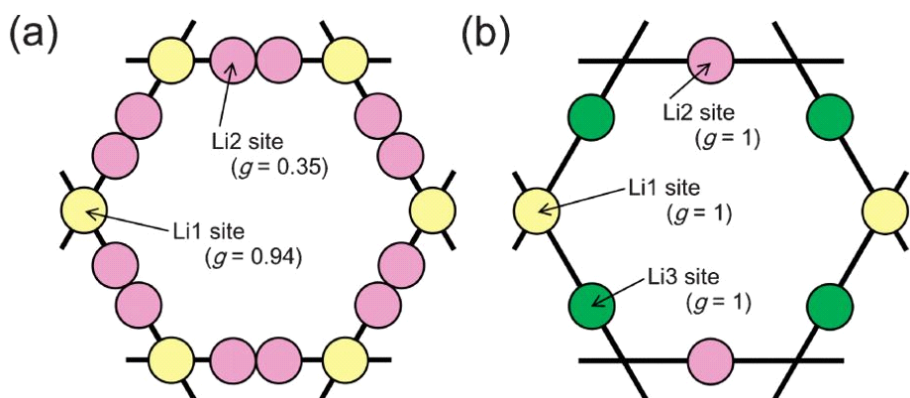


Figure 1.6 (a) 입방정상 LLZO, (b) 정방정상 LLZO에서 리튬 원자 배열로 구성된 loop 구조 [12].

1.2.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 고체전해질의 이온 전도도 향상

액체 전해질의 대안으로 많은 주목을 받고 있는 LLZO 고체 전해질은 전고체 전지에 적용하여 상용화하기에는 아직 개선해야 할 점이 남아있다. 대표적으로 여전히 액체 전해질에 비해 낮은 이온 전도도, 전극과 고체전해질간의 계면 반응층 형성 및 접촉 문제, 공기 중에서의 불안정성으로 인해 Li_2CO_3 가 쉽게 형성되는 문제 등이 있다 [10, 25-32]. 그 중 이온 전도도를 높이기 위한 연구는 가장 우선시 되어야 하는 요소 중 하나로 여겨진다. 이온 전도도를 높이기 위해 소결 첨가제를 사용하거나 열압 소결법 (Hot Pressing, HP), 통전 활성 소결법 (Spark Plasma Sintering, SPS) 등 다양한 소결 방법을 적용하여 고체전해질의 밀도를 높이는 방법과 앞서 언급한 양이온 도핑법이 많이 사용되고 있다.

소결 첨가제의 경우 Figure 1.7에서와 같이 결정립의 저항 값을 조절하거나 소결 밀도를 향상시키는 역할을 한다 [33]. 소결 밀도가 향상되면 리튬 이온이 이동할 수 있는 더 많은 경로를 제공할 수 있게 되므로 이온 전도도를 향상시킬 수 있다 [34]. 첨가제로 6 wt% Li_2O 를 사용한 Ta 도핑된 LLZO의 경우 소결 시 Li_2O 첨가제는 액상 소결 거동을 띄며 결정립계에 존재하게 되어 소결 밀도가 증가 하였고 (상대 밀도 97.2 %) 첨가제를 첨가하지 않았을 때 보다 약 3배 높은 이온 전도도 ($6.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)를 나타내었다 [35]. 또한 Li_3BO_3 첨가제를 사용 했을 때 비정질의 Li_3BO_3 가 결정립계에 존재하며 결정립의 저항을 줄일 수 있다는 연

구가 보고되었고 [36] 첨가제의 사용은 더 낮은 소결 온도에서도 밀도 및 이온 전도도 향상의 효과를 가져 온다 [36, 37].

리튬 이온은 고온에서 휘발성이 강하며 리튬 이온의 휘발은 리튬 이온의 농도를 낮추어 이온 전도도 감소를 초래하므로 LLZO의 소결 시간을 줄이면서 소결 밀도를 증가 시킬 수 있는 다양한 연구가 진행되었다. 통전 활성화 소결법을 이용하여 Ta 도핑된 LLZO는 낮은 소결 온도 (1000 °C), 짧은 소결 시간 (10 분)에서 높은 이온 전도도 ($1.35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)를 얻을 수 있다 [38]. 또한 열압 소결법을 통해 소결한 정방정상 LLZO는 98 %의 높은 상대 밀도의 조밀한 구조로 인하여 정방정상 구조에서는 높은 이온 전도도에 해당하는 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 가진다 [39].

이온 도핑법은 LLZO 고체전해질의 이온 전도도를 향상시키기 위해 보다 더 일반적으로 사용되는 방법이다. 이온 전도도의 메커니즘은 일반적으로 아래의 식을 따른다 [40].

$$\sigma = n e \mu$$

σ 는 이온 전도도, n 은 캐리어의 수 (the number of carriers), e 는 전하 (the charge), μ 는 이동도 (the mobility)를 나타낸다.

이온 도핑은 리튬 이온의 농도를 조절하고 결정 구조 상의 리튬 분포를 변화 시키며 리튬 이온의 농도는 결정 격자 내 서로 다른 배위 환경에서의 리튬 이온 분포와 점유율에 영향을 미친다. 입방정상 LLZO에서 리튬 함량이 증가 될수록 리튬 이온이 4면체 (Li1 site)에서 더 높은 이동도를 가지는 8면체 (Li2 site)로 이동되어 이온 전도도가 향상될 수 있다. 8면체 자리의 리튬 이온이 4

면체 자리의 리튬 이온 보다 이동도가 더 높다는 연구 결과는 리튬 이온의 농도와 분포가 이온 전도도에 미치는 영향을 보여준다. [41-43]. 리튬 자리에 3가 양이온인 Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} 등의 도핑을 통해 리튬 이온의 농도를 조절하여 입방정상 LLZO를 안정화시키는 역할을 하거나 [9, 16-18, 20, 21, 23, 24, 44], 지르코늄 자리에 Ge^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} 등 지르코늄 보다 이온 반지름이 더 작은 이온들을 도핑하여 리튬 이온의 이동 (migration)의 조절을 통하여 이온 전도도를 향상시킬 수 있다 [45-47]. 지르코늄 보다 이온 반지름이 작은 이온들을 도핑하게 되면 결합길이가 줄어들고 활성화 에너지가 낮아져 도핑하지 않은 LLZO에 비해 높은 이온 전도도를 나타내게 되고 Figure 1.8에서와 같이 Li_2O_6 8면체- Li_1O_4 4면체- Li_2O_6 8면체로 연결되는 리튬 이동 경로에서 인접한 ZrO_6 8면체의 치환되는 원소에 따라 리튬 이온의 bottleneck size를 최적화해 줄 수 있다 [45]. 란타넘 자리는 가넷 전체 구조에 영향을 많이 미치기 때문에 도핑원소를 찾기 어려워 많은 연구가 진행되지 않았고 Ce^{4+} , Sr^{2+} 등이 도핑원소로 사용하였으나 리튬 또는 지르코늄 자리에 도핑했을 때 보다 그 효과는 크지 않았다 [22, 48, 49]. 또한 단일 원소 도핑 외 이중 원소의 듀얼 도핑을 통해 이온 전도도를 향상시키는 다양한 연구가 진행되었다 [50-52].

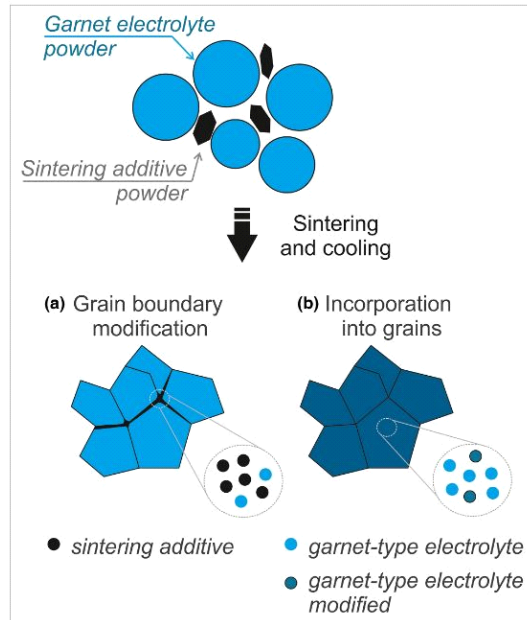


Figure 1.7 소결 과정을 거친 후 소결 첨가제의 분포 [33].

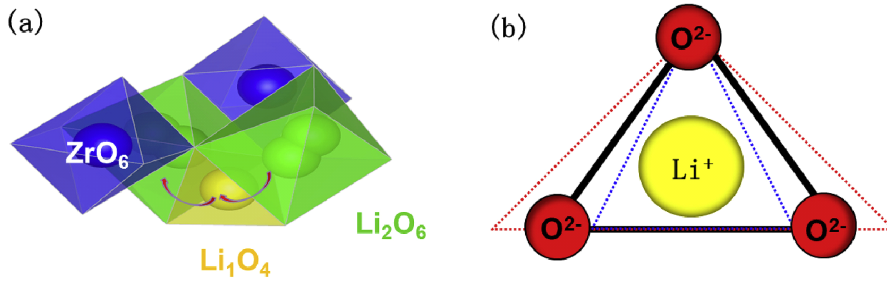


Figure 1.8 (a) $\text{Li}_2\text{O}_6\text{--Li}_1\text{O}_4\text{--Li}_2\text{O}_6$ 로 연결되는 리튬 이동 경로,
 (b) 리튬 이온 수송 경로의 bottleneck size [45].

1.3 갈륨 도핑된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

입방정상 LLZO를 안정화시키기 위해 리튬 자리에 도핑하는 이온들 중 특히 Al^{3+} , Ga^{3+} 를 도핑한 연구가 많이 진행되었다. 알루미늄과 리튬 이온은 같은 전하를 띄지만 알루미늄을 도핑한 LLZO는 실온에서 $\sim 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ 정도의 이온 전도도를 나타내는 반면 갈륨을 도핑하였을 때 $\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도도를 나타낸다. 그 원인을 명확히 밝혀내지 못하였지만 분자동역학 시뮬레이션 (molecular dynamic simulation)을 사용한 최근의 연구결과에서 Figure 1.9에서와 같이 갈륨 이온은 바로 인접한 주변에서 제한된 리튬 이온의 확산을 허용하는 경향이 있는 반면, 알루미늄 이온은 주위의 리튬 이온 확산 경로를 차단하게 된다고 보고하였다 [53].

앞서 언급한 대로 갈륨 도핑된 LLZO (Ga-LLZO)는 1200 °C 이하의 소결 온도에서 입방정상을 형성하고 이온 전도도가 다른 양이온을 도핑했을 때 보다 비교적 높기 때문에 전고체 전지용 고체 전해질로써 높은 가능성을 가지고 있으며 다양한 연구가 진행되었다. 입방정상 LLZO에서 8면체 자리 96h site (Li2 site)에 있는 리튬 이온의 이동도가 4면체 자리 24d site (Li1 site)보다 더 높기 때문에 리튬 이온의 분포가 리튬 이온의 이동도를 결정하는 중요한 요인이다 [42, 43]. 8면체 자리의 리튬 이온은 확산에 대한 활성화 에너지가 더 낮기 때문에 더 높은 이온 전도도를 나타낸다. 1100 °C / 24시간 동안 소결한 갈륨 도핑된 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

에서 $x \geq 0.2$ 일 때 순수한 입방정상의 LLZO를 얻을 수 있었고 갈륨 이온은 주로 4면체 자리 24d site에 주로 존재하며 리튬 이온은 8면체의 96h site (8면체 중앙의 48g site에서 벗어난 위치)에 대부분 존재한다. 96h-96h site 의 리튬 이온의 이동속도 (migration rate)가 더 높기 때문에 갈륨 도핑된 LLZO는 $x = 0.25$ 일 때 25 °C에서 $1.46 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도도를 가진다고 보고되었다 [43]. Figure 1.10은 갈륨 도핑된 입방정상 LLZO의 결정 구조 및 리튬 이온의 이동 경로를 보여주고 갈륨 함량에 따른 이온 전도도 값은 Table 1.1에 나타내었다. 소결 온도별, 갈륨 도핑 함량별 이온 전도도를 측정한 다른 연구 결과에서 Table 1.2와 Table 1.3에서와 같이 $x = 0.2$, 소결 온도는 1200 °C 일 때 가장 높은 이온 전도도를 나타 내었고 ($1.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 30 °C에서 측정), 활성화 에너지는 0.28 eV로 측정되었다 [54]. Figure 1.11은 갈륨 도핑된 LLZO의 cross section SEM 이미지를 보여준다.

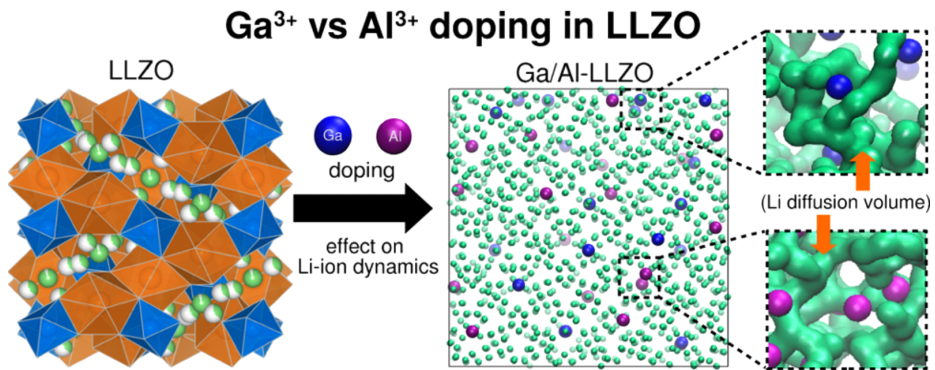


Figure 1.9 리튬 이온과 알루미늄 이온이 도핑 되었을 때 233K 에서 리튬 이온의 Density volume map [53].

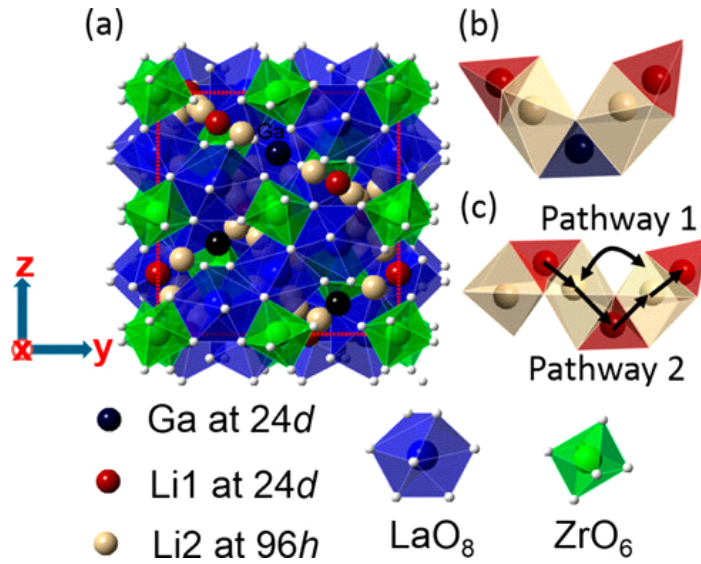


Figure 1.10 (a) $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 결정 구조, (b) Li^+ 와 Ga^{3+} 의 주변 환경, (c) $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에서 리튬 이온의 확산 경로 (diffusion pathways) [43].

x	Relative density (%)	σ_{total} (mS/cm)	E_a (eV)
0.10	86.7	0.025	0.34
0.15	89.6	0.085	0.33
0.20	93.4	0.87	0.28
0.25	94.1	1.46	0.25
0.30	96.3	1.12	0.25
0.35	95.1	0.71	0.26
0.40	92.8	0.57	0.26

Table 1.1 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 상대 밀도, 전체 이온 전도도, 활성화 에너지 [43].

Al-free $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	σ_b (S/cm) (30 °C)	σ_{gb} (S/cm) (30 °C)	σ_t (S/cm) (30 °C)	E_a (eV)	Bulk density (g/cm ³)
1100 °C	7×10^{-4}	3.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	0.38	4.31
1150 °C	6.5×10^{-4}	8.4×10^{-4}	3.7×10^{-4}	0.33	4.39
1200 °C	—	—	1.5×10^{-3}	0.28	4.49
1250 °C	—	—	1.05×10^{-3}	0.31	4.27

Table 1.2 다양한 소결 온도에서 $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 벌크 전도도, 입계 전도도, 전체 이온 전도도, 활성화 에너지 및 벌크 밀도 [54].

Al-free $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	σ_t (S/cm) (30 °C)	E_a (eV)	Bulk density (g/cm ³)
$x = 0.1$	6×10^{-5}	0.38	4.34
$x = 0.15$	4.7×10^{-4}	0.31	4.41
$x = 0.2$	1.5×10^{-3}	0.28	4.49
$x = 0.25$	1.1×10^{-3}	0.32	4.48

Table 1.3 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$)의 전체 이온 전도도, 활성화 에너지 및 벌크 밀도 [54].

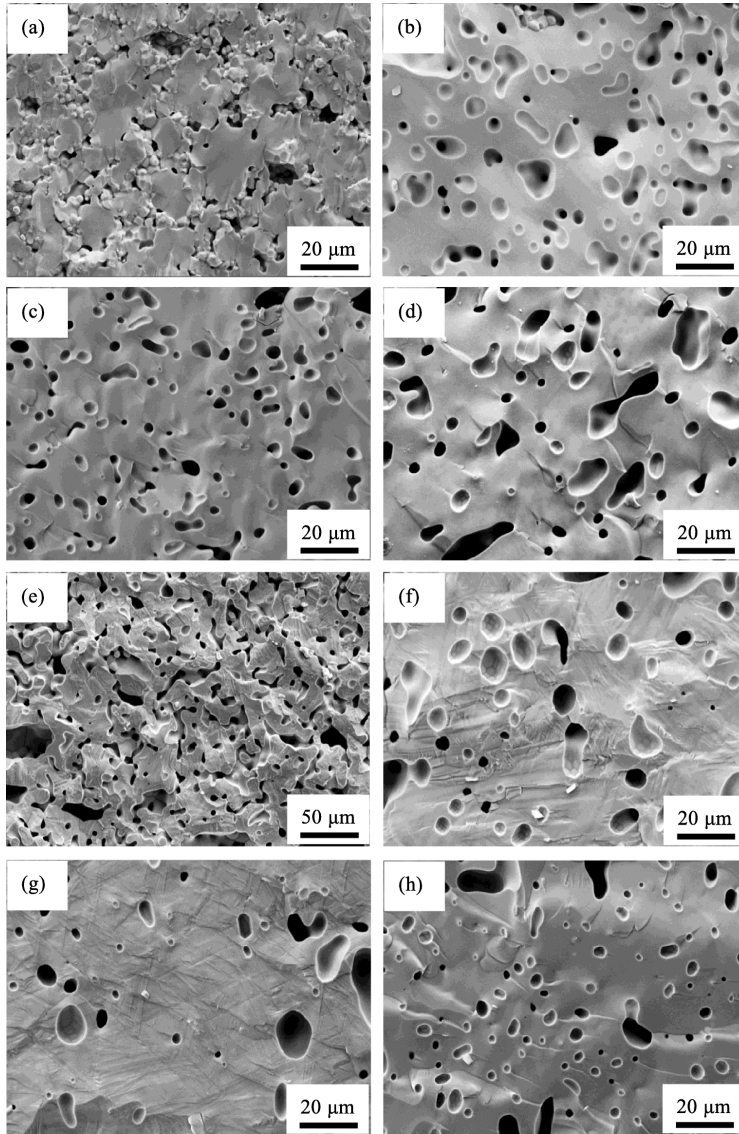


Figure 1.11 다양한 온도에서 소결 했을 때 $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 Cross section SEM 이미지 (a) 1100, (b) 1150, (c) 1200, (d) 1250 °C. $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 Cross section SEM 이미지 (e) $x = 0$, (f) $x = 0.1$, (g) $x = 0.15$, (h) $x = 0.25$ [54].

1.4 연구 목적

LLZO의 이온 전도도를 향상시키기 위해 이온 전도도에 영향을 미칠 수 있는 합성 조건, 소결 방법, 소결 온도, 결정립 크기 (grain size), 결정립계 (grain boundary), 밀도 등과 같은 요인들에 대한 다양한 연구가 진행되었다. 그 중 결정립 크기의 경우 결정립계 영역이 커지게 되면 리튬 이온의 전도를 막는 불순물 편석 (impurity segregation)이 작아지게 되어 물질의 결정립 크기가 줄어들면 이온 전도도를 높일 수 있다 [55]. 또한 알루미늄이 도핑된 LLZO에서 결정립 크기가 작을 때 결정립 크기가 클 때 보다 area specific resistance가 낮고 전체 이온 전도도가 높게 측정되었다 [29]. 반면 리튬의 이동은 벌크 영역에서 보다 결정립계에서 더 줄어들기 때문에 결정립의 크기가 더 커지게 되면 전체 이온 전도도는 감소하게 된다 [56]. 그러므로 이온 전도도를 향상시키기 위해서는 최적화된 결정립의 크기를 갖는 것이 중요하다.

밀도와 결정립의 크기는 고체전해질의 이온 전도도를 결정짓는 중요한 요인이며 갈륨이 도핑된 LLZO에서는 그 관계가 명확하게 밝혀지지 않았다. Figure 12, 13에서 나타난 바와 같이 갈륨 도핑된 LLZO의 소결 온도를 높이면 밀도가 증가하고 동시에 결정립의 크기도 증가하여 전체 이온 전도도는 상승하게 된다 [34]. 하지만 밀도의 상승과 결정립 크기의 증가가 동반된 상황에서 밀도와 결정립 크기가 이온 전도도에 미치는 영향을 알아내기 어렵다.

본 연구에서는 동일한 양의 갈륨을 도핑한 LLZO의 밀도를

동일하게 구현한 상태에서 결정립의 크기를 변화 시켜 결정립의 크기와 전체 이온 전도도의 상관관계를 규명하여 갈륨 도핑된 LLZO의 이온 전도도를 향상 시킬 수 있는 방법을 모색하고자 하였다. 결정립의 크기를 조절하기 위해 상압 소결법 (Conventional Sintering, CS)으로 소결 온도를 변화시키고 2단계 소결법 (Two-Step Sintering, TSS)을 적용하였다. Chen과 Wang이 제안한 2단계 소결법은 Figure 1.14과 같이 첫 번째 소결 단계 (T_1)에서 온도를 상승 시킨 후 바로 낮은 온도 (T_2)에서 소결하는 방법으로 kinetic window라 불리는 T_2 구간에서 결정립 성장 없이 치밀화가 일어난다. 결정립 성장의 억제는 삼중점의 접합부에 고정된 결정립계의 네트워크에 의해 결정된다. 삼중점은 결정립계 보다 이동에 대한 활성화 에너지가 더 높으므로 삼중점은 결정립계의 움직임을 방해하여 결정립의 성장을 억제한다 [57].

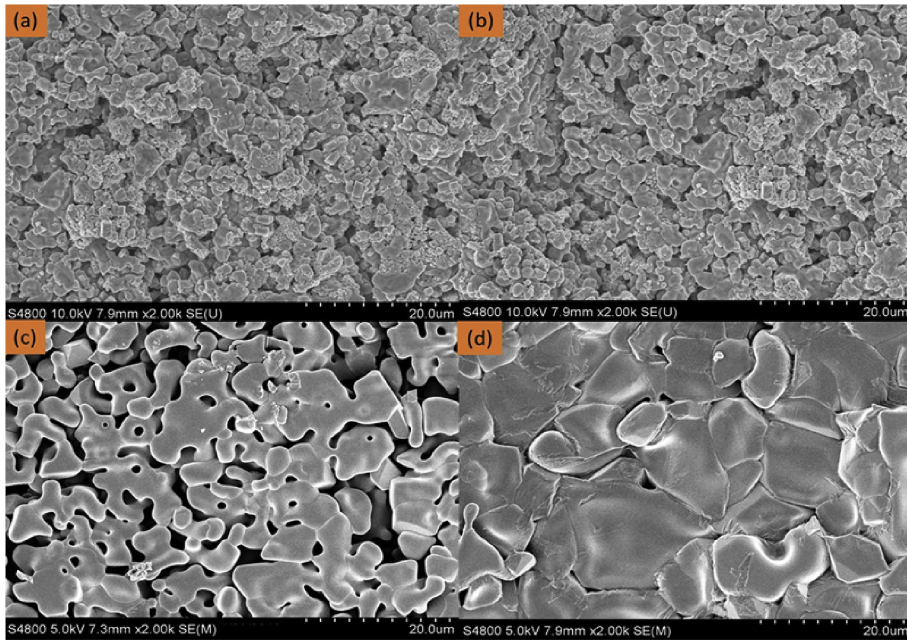


Figure 1.12 0.5Ga-LLZO의 SEM 이미지 (a) SPS 950 °C, 5 min, (b) SPS + CS 950 °C, 5h, (c) SPS + CS 1000 °C, 5h, (d) SPS + CS 1100 °C, 5h [34].

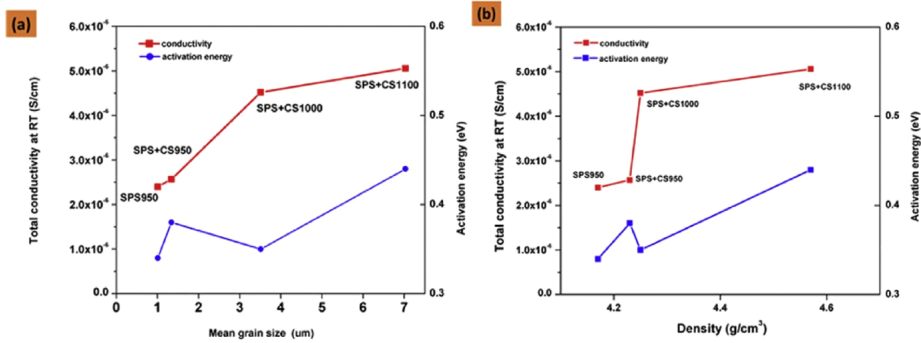


Figure 1.13 0.5Ga-LLZO SPS 및 SPS + CS 펠릿 (pellet)의 실온에서 이온 전도도와 (a) 평균 결정립 크기, (b) 밀도와의 관계 [34].

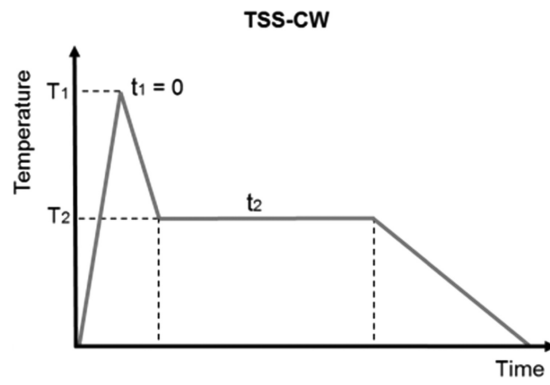


Figure 1.14 Chen-Wang에 의한 2단계 소결법 도식 [57].

2장. 실험 방법

2.1 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 합성

고체상반응 (Solid State Reaction)을 통해 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.3Ga-LLZO)를 합성하였다. 시작물질로 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich), La_2O_3 (99.99 %, Aldrich), ZrO_2 (99 %, Aldrich), Ga_2O_3 ($\geq 99.99\%$, Aldrich)가 사용되었고 고온에서 소결 시 휘발되는 리튬을 보상하기 위해 15 wt%의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 과량으로 첨가하였다. 혼합된 파우더를 isopropyl alcohol에서 240 rpm의 속도로 12시간 동안 볼 밀링 (ball milling)하였고 볼 밀링 시에는 3 ϕ 지르코니아 볼을 사용하였다. 볼 밀링 후 자석 교반기를 이용해 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 150 rpm의 속도로 건조시킨 후 65 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 12시간 동안 건조해 주었다. 건조된 파우더는 막자 (pestle)와 막자사발 (mortar)로 갈아 준 뒤 체에 걸러 알루미나 도가니 (crucible)에 넣어 노 (furnace) 안에서 분당 5 $^{\circ}\text{C}$ 의 승온 속도로 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 하소하였다. 갈륨 이온을 도핑하기 전에 알루미늄을 도핑한 LLZO (Al-LLZO)로 예비실험 한 결과 Figure 2.1에서와 같이 하소 온도가 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 700, 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 높아질수록 하소 후 입자의 크기가 커졌으며 소결 과정을 거친 후 하소 후 입자의 크기가 작을수록 소결 밀도가

증가하는 것을 확인하였다. 하소온도가 600 °C, 700 °C, 800 °C 일 때 소결 후 상대 밀도는 각각 91.1 %, 88.9 %, 79.0 %로 측정되었으며 하소를 진행하지 않은 파우더의 경우 83.0 %의 상대밀도를 가졌다. 이는 작은 크기의 입자는 계면의 접촉을 향상시켜 표면 자유 에너지를 낮출 수 있기 때문에 소결이 더 촉진된 것으로 판단된다 [58]. 예비 실험 결과를 토대로 Ga-LLZO에서도 600 °C에서 6시간 동안 하소를 진행했으며 하소 후 파우더의 크기를 확인한 결과 Al-LLZO 보다 입자 사이즈가 더 작아 더 높은 소결 밀도를 확보할 수 있을 것으로 기대하였다. LLZO의 도핑 원소에 따른 하소 후 파우더의 SEM 이미지를 Figure 2.2에 나타내었다.

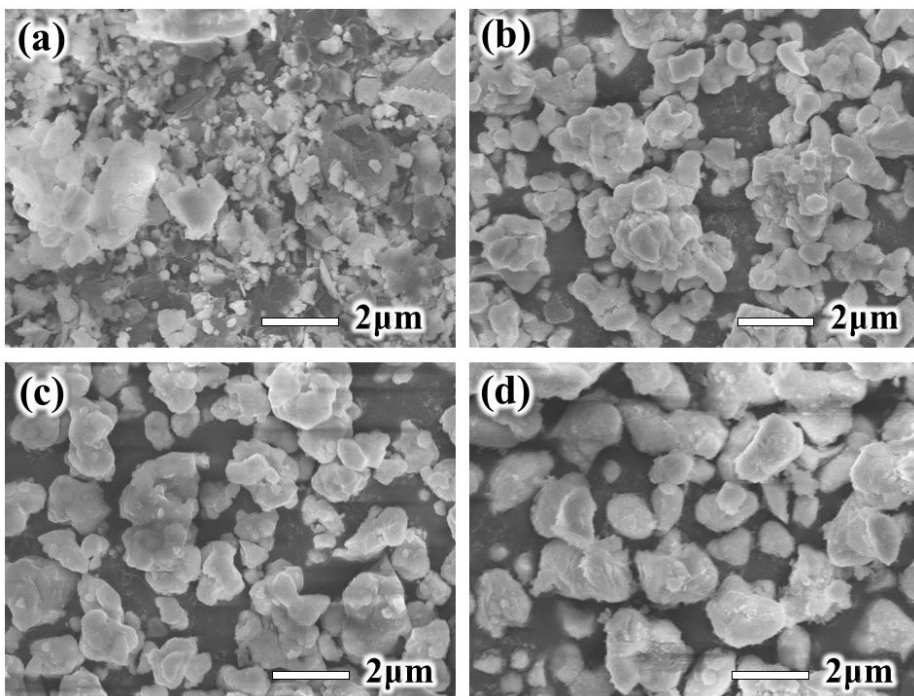


Figure 2.1 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 하소 온도별 SEM 이미지 (a) 하소하지 않은 파우더, (b) 600 °C, 6시간 하소, (c) 700 °C, 6시간 하소, (d) 800 °C, 12시간 하소 후 파우더 형상.

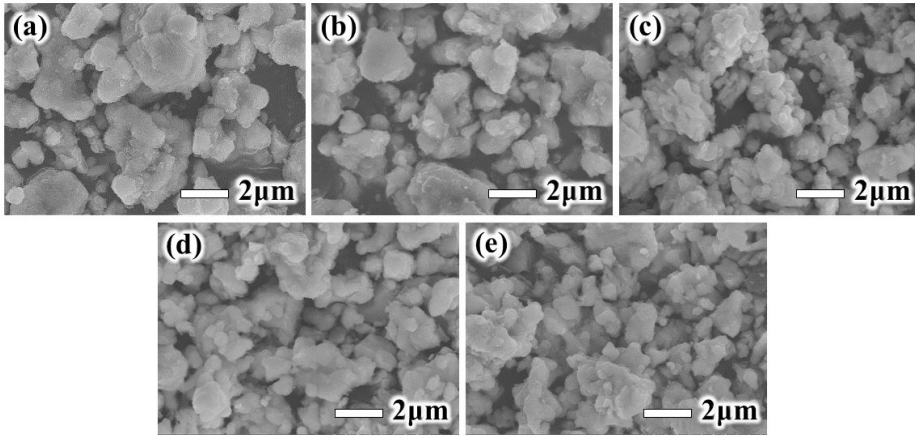


Figure 2.2 도핑 원소별 LLZO의 600 °C, 6시간 하소 후 파우더 SEM 이미지 (a) 도핑하지 않은 LLZO, (b) $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.2Al-LLZO), (c) $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.2Ga-LLZO), (d) $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.25Ga-LLZO), (e) $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.3Ga-LLZO).

2.2 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 소결

하소한 파우더를 막자와 막자사발로 다시 갈아준 후 체에 걸러 1 g의 파우더에 160 kg/cm^2 의 압력을 가해 펠릿 (pellet)의 형태로 만들어 주었다. 고온에서 소결 시 발생하는 리튬 휘발을 막고 알루미나 도가니로 부터의 알루미늄 증착을 방지하기 위해서 도가니 바닥에 하소한 파우더를 깔아주고 펠릿을 올린 후 다시 하소한 파우더로 덮어 주었다. 리튬 이온의 휘발은 일반적으로 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore 이차상을 형성시킨다. 도가니의 뚜껑을 덮은 상태에서 노 안에서 소결을 진행하였다. 상압 소결의 경우 분당 2°C 의 속도로 990°C , 1000°C , 1150°C 까지 승온하여 8시간 동안 해당 온도를 유지해 주었다. 2단계 소결의 경우 상압 소결과 같은 승온 속도인 분당 2°C 의 속도로 1150°C 까지 승온 후 바로 1000°C 까지 온도를 낮추어 주고 1000°C 에서 8시간 동안 유지해 주었다.

소결된 펠릿은 사포지 (P800, P1200, P2000)를 이용해 연삭 가공 (grinding)을 진행하였다. 그 후 다이아몬드 래핑 필름으로 15, 6, 3, $1 \mu\text{m}$ 순으로 연마 (polishing)를 진행하여 표면의 조도를 최대한 작게 가공한 후 디지털 버니어 캘리퍼스 (digital vernier calipers)와 디지털 두께 게이지 (digital thickness gauge)를 사용하여 소결된 펠릿의 지름과 두께를 측정하였다. Figure 2.3은 0.3Ga-LLZO의 합성부터 소결 단계까지의 모식도를 나타내었다.

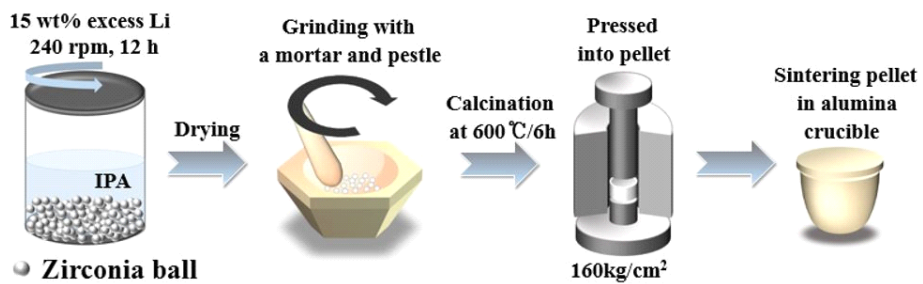


Figure 2.3 Ga-LLZO의 합성부터 소결까지 단계별 모식도.

2.3 특성 평가

소결된 펠릿의 상을 분석하기 위해 X-ray diffraction (XRD, MiniFlex600, Rigaku)을 10 ° 에서 80 ° 까지 분 당 5 ° 의 스캔 속도로 측정하였다. 또한 결정립 크기는 소결된 펠릿을 연마 3 M HCl에 1분 동안 화학 에칭 (chemical etching)해 주어 광학 현미경 (OM, L150, Nikon) 및 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-7600F, JEOL)으로 관찰하였으며 FE-SEM으로 하소된 파우더의 형상과 펠릿의 파단면 미세구조, 결정립계 EDS 성분분석을 진행하였다. 그리고 아르키메데스 원리를 이용하여 소결 펠릿의 밀도를 측정하였다. 이온 전도도와 활성화 에너지를 계산하기 위해 전기화학 임피던스 분광법 (EIS, ZIVE SP1) 측정을 10 mV의 진폭, 진동수 1 M-5 Hz의 조건으로 25 ° C에서 진행하였다. EIS 측정을 위해 샘플의 양면에 이온 차단 전극 (ion blocking electrode)으로써 전자 전도성이 우수한 Au를 증착 시켰으며 이온 전도도를 계산하기 위해 아래의 식을 사용하였다.

$$\sigma_{total} = \frac{1}{R_{total}} \frac{L}{S}$$

σ_{total} 은 전체 이온 전도도, R_{total} 은 전체 저항 (resistance), L은 샘플의 두께, S는 전극의 넓이를 나타낸다. EIS 분석을 통해 얻은 나이퀴스트 플롯 (Nyquist plot)으로 저항을 측정하였고 Figure 2.4에서와 같이 높은 진동수 영역 (1 Mz)의 절편을 벌크 저항, 반원 영역은 벌크와 결정립계의 저항으로 계산하였다 [59]. 낮은 진동수

영역의 직선은 Au 전극에서 전해질과 전극간 분극화 (polarization)에 의한 것이다. 또한 20 °C ~ 90 °C의 구간에서 10 °C 간격으로 (20 °C ~ 30 °C 구간에서는 5 °C 간격) 전체 이온 전도도를 구하여 아레니우스 플롯 (Arrhenius plot)을 그린 후 아래의 식을 통해 활성화 에너지를 구했다.

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

σ_0 는 캐리어 이온의 수에 비례하는 pre-exponential factor, E_a 는 활성화 에너지, k 는 볼츠만 상수 8.62×10^{-5} eV/K, T 는 절대온도를 나타낸다.

결정립계의 고해상도 (high resolution) 이미지 및 회절 패턴 (diffraction pattern)을 얻기 위해 집속이온빔 (FIB, Helios G4, Thermo Fisher Scientific) 장비로 시편 전처리 후 전계방출형 투과전자현미경 (FE-TEM, JEM-2100F, JEOL) 분석을 진행하였으며 결정립의 결정 방향 확인을 위하여 FE-SEM (SU70, Hitachi)에 부착된 후방산란전자 회절패턴 분석기 (EBSD, Hikari, EDAX)를 사용하였다.

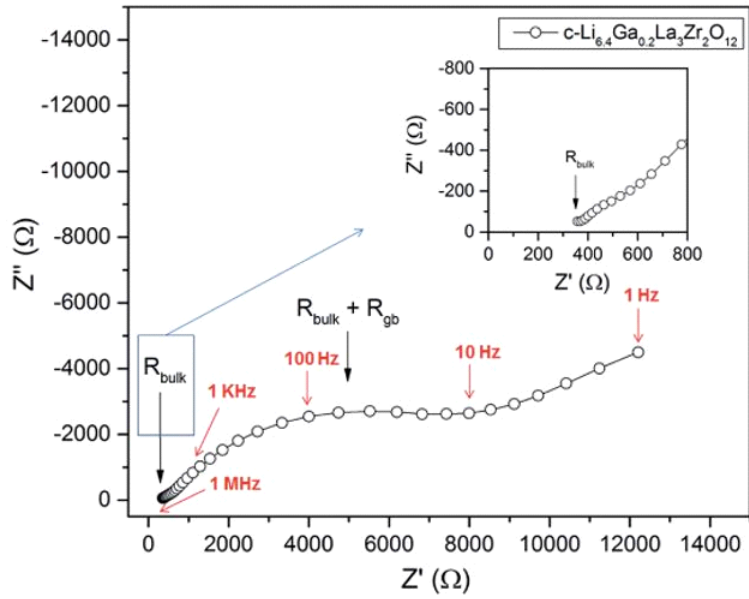


Figure 2.4 실온에서 측정한 $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 나이퀴스트 플롯 [59].

3장. 결과 및 고찰

3.1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 와 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 소결 밀도에 따른 이온 전도도

갈륨 도핑에 앞서, 도핑 하지 않은 LLZO와 입방정상 LLZO를 안정화시키기 위해 가장 흔하게 사용하는 알루미늄 도핑된 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.2Al-LLZO)를 제작하여 소결 온도별 (1100, 1150, 1200, 1250 °C) 결정상과 상대 밀도, 이온 전도도를 측정하였다. Figure 3.1과 Figure 3.2에서 볼 수 있듯이 도핑 하지 않은 LLZO는 1100, 1150 °C에서 소결 했을 때 정방정상 (PDF #01-078-6708)이 형성되고 1200 °C 이상의 온도에서는 입방정상 LLZO (PDF #01-080-9103)를 얻을 수 있었다. 반면 0.2Al-LLZO의 경우 1100 °C 소결 시 입방정상과 정방정상이 함께 존재 하였고 1150 °C 이상의 온도에서 입방정상 LLZO가 형성되었다. 즉, 알루미늄을 도핑 하였을 때 리튬 빈자리를 형성시켜 더 낮은 온도에서도 입방정상을 안정화 시킬 수 있다.

소결 온도별 밀도 및 이온 전도도를 측정한 결과 도핑하지 않은 LLZO와 0.2Al-LLZO는 소결 온도가 높아질수록 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 그리고 밀도가 증가할수록 전체 이온 전도도가

함께 증가하는 경향을 나타내었다. 소결 밀도가 향상되면 리튬 이온이 이동할 수 있는 더 많은 경로를 제공할 수 있게 되므로 이온 전도도를 향상시킬 수 있다 [34]. 단, 1250 °C에서 소결한 LLZO는 이온 전도도가 1200 °C 소결했을 때보다 낮은 것으로 측정되었는데 1200 °C에서 소결 후 펠릿에 구멍이 형성되었고 펠릿의 한쪽 면에서 Li_2ZrO_3 이차상이 일부 형성되었기 때문에 밀도는 1200 °C 소결 펠릿보다 더 높으나 이온 전도도는 더 낮게 측정된 것으로 판단된다. Figure 3.3에서는 도핑하지 않은 LLZO와 0.2Al-LLZO의 소결 온도별 상대 밀도, 이온 전도도 및 1250 °C에서 소결한 도핑하지 않은 LLZO의 표면에 생긴 구멍의 이미지를 나타내었다. Figure 3.4는 도핑하지 않은 LLZO와 0.2Al-LLZO의 25 °C에서 측정한 EIS 데이터를 보여준다. 벌크 저항과 결정립계 저항은 구분되지 않았고 EIS를 통해 얻은 나이퀴스트 플롯의 실수부 축 절편에 해당하는 값을 전체 저항으로 계산하였다.

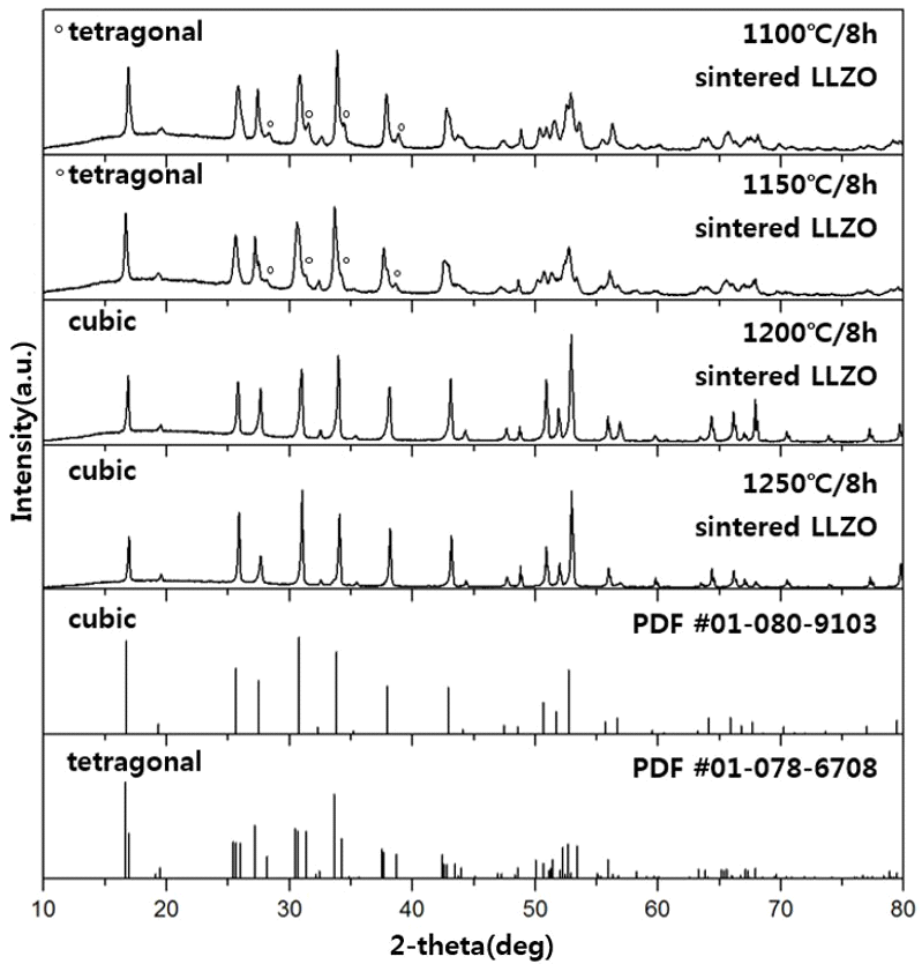


Figure 3.1 도핑하지 않은 LLZO의 소결 온도별 XRD 패턴.

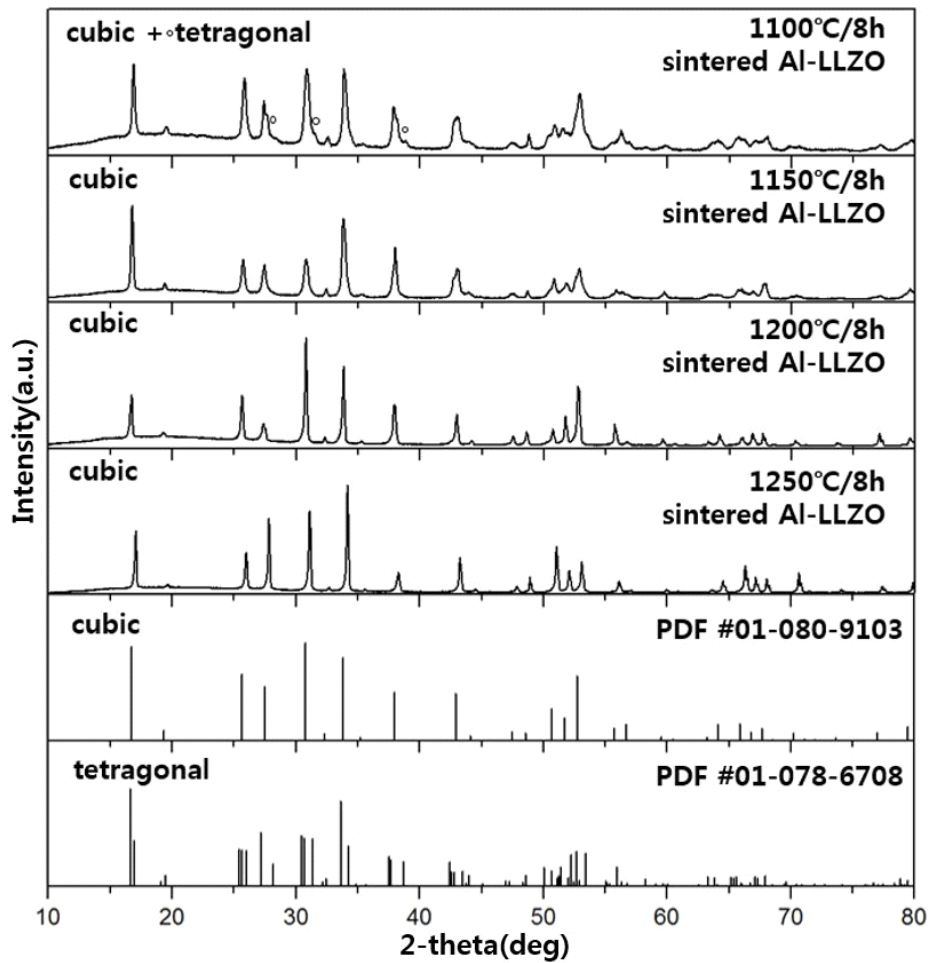


Figure 3.2 0.2Al-LLZO의 소결 온도별 XRD 패턴.

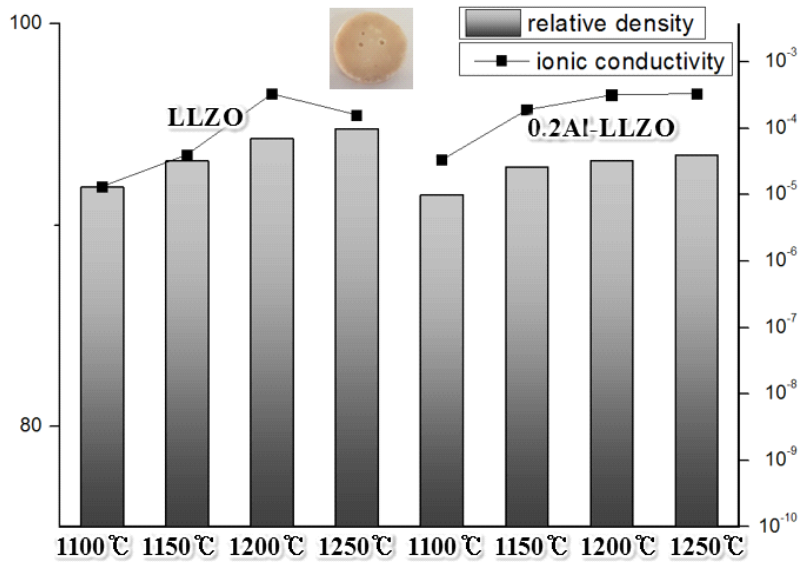


Figure 3.3 도핑하지 않은 LLZO와 0.2Al-LLZO의 소결 온도별 상대 밀도, 이온 전도도 및 1250 °C에서 소결한 도핑하지 않은 LLZO의 표면에 생긴 구멍의 이미지.

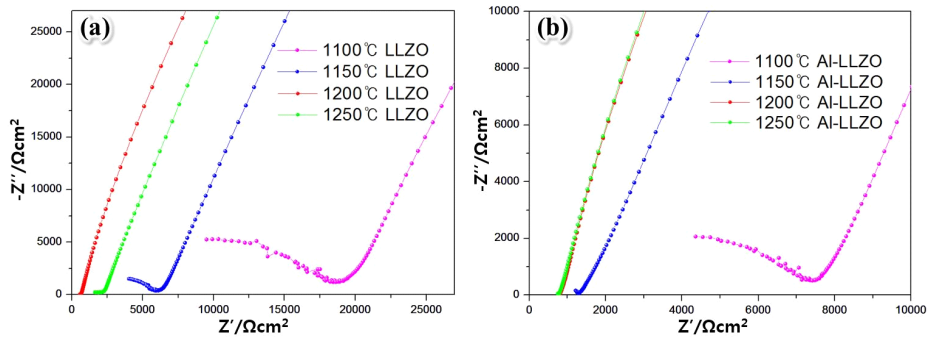


Figure 3.4 (a) 도핑하지 않은 LLZO와 (b) 0.2Al-LLZO의 EIS 데이터.

3.2 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 결정립 크기 효과

3.2.1 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 갈륨 함량 선택

소결 온도를 낮추면 결정립의 크기를 줄일 수 있다. 밀도를 동일하게 구현하고 결정립 크기를 변화시키기 위해서 상대적으로 낮은 소결 온도에서 일정 수준 이상의 밀도를 구현할 수 있는 갈륨의 함량을 찾기 위해 갈륨 함량별 실험을 진행하였다. $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에서 $x = 0.2, 0.25, 0.3$ 로 변화 시키며 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 8시간동안 소결하였다. Figure 3.5는 갈륨 함량별 XRD 측정 결과를 보여주며 Al-LLZO는 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소결했을 때에도 정방정상 피크(peak)가 관찰되는 반면 Ga-LLZO는 더 낮은 온도인 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소결했음에도 입방정상 LLZO를 형성하였다. 단, 0.2Ga-LLZO의 경우는 Li_2ZrO_3 이차상이 검출되었다. 갈륨 함량이 높아질수록 소결된 펠릿의 밀도가 증가하는 경향이 관찰되었으며 0.25Ga-LLZO는 90.7 %의 상대밀도, $4.39 \times 10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$ 의 전체 이온 전도도를 나타내었고 0.3Ga-LLZO는 94.5 %의 상대밀도, $8.86 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ 의 전체 이온 전도도를 가졌다. 0.2Ga-LLZO의 경우는 낮은 상대밀도 (69.4 %)로 인하여 EIS 측정이 불가능 하였다. Figure 3.6은 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 0.25Ga-LLZO와 0.3Ga-LLZO의 EIS 분석 결과를 보여주며 Table 3.1에서 갈륨의 함량별 상대 밀도 및 전체 이온 전도도를 나타내었다. 0.3Ga-LLZO는 일반적인 LLZO의 소결 온도 보다 더 저

온영역의 소결 온도에서도 충분한 밀도가 확보되고 상대적으로 높은 전체 이온 전도도를 나타내므로 소결 조건별 밀도 및 결정립 크기를 평가하기 위해 0.3Ga-LLZO를 합성하여 실험을 진행하였다.

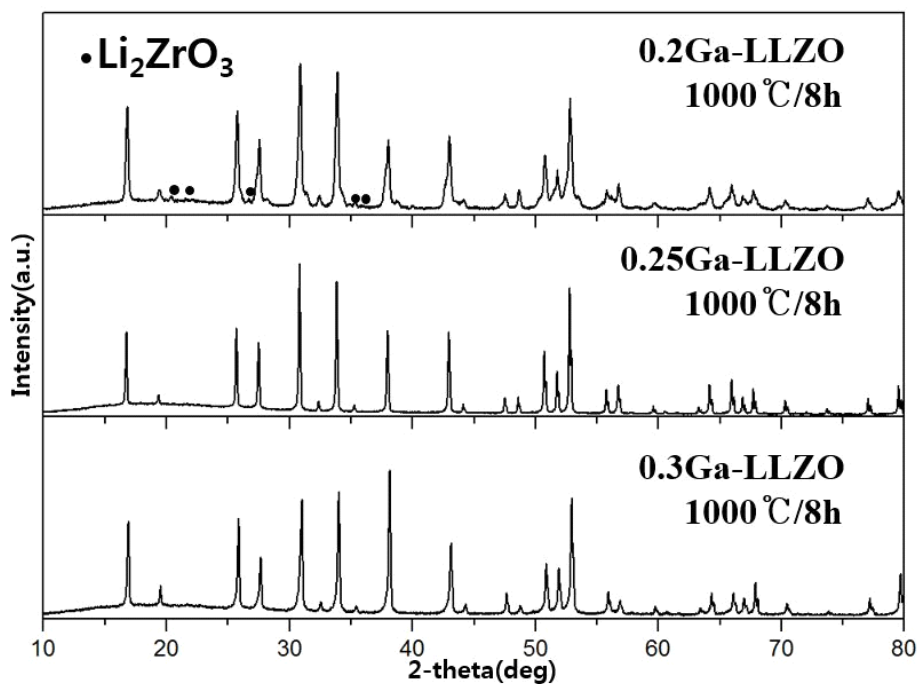


Figure 3.5 1000 °C, 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 XRD 패턴.

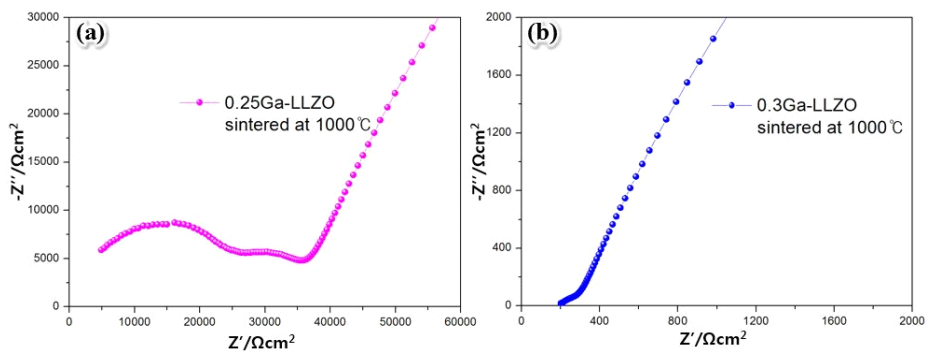


Figure 3.6 1000°C , 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.3$ 의 EIS 데이터.

Spl. (1000°C)	Relative density	Total Ionic conductivity
0.2Ga-LLZO	69.4%	-
0.25Ga-LLZO	90.7%	$4.39 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$
0.3Ga-LLZO	94.5%	$8.86 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$

Table 3.1 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 상대 밀도 및 전체 이온 전도도.

3.2.2 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 소결 조건별 특성

1000 °C에서 소결한 결과를 토대로 0.3Ga-LLZO으로 소결 조건별 밀도, 결정립 크기, 이온 전도도의 상관관계를 규명하는 실험을 진행하였다. Figure 3.7은 소결 조건별 측정된 XRD 패턴을 나타내었고 상압 소결 990, 1000, 1150 °C / 8시간 (각각 CS 990 °C, CS 1000 °C, CS 1150 °C) 및 1150 °C / 1초, 1000 °C / 8시간의 2단계 소결 (TSS) 과정을 거친 후 다른 이차상 생성 없이 입방정상이 형성된 것을 확인할 수 있다. CS 990 °C 소결 펠릿 외 다른 조건에서는 XRD 측정 시 샘플의 방향에 따라 피크의 세기가 다르게 측정되는 현상이 관찰되었는데 그것은 조대 결정립 성장에 따른 특정 면 방향의 preferred orientation으로 인한 것으로 판단된다.

홍미륵계도 상압 소결한 0.3Ga-LLZO의 소결 밀도는 소결 온도가 990, 1000°C, 1150 °C에서 약 94 % 대의 상대 밀도로 거의 동일한 반면 전체 이온 전도도는 소결 온도가 990, 1000, 1150 °C로 높아질수록 $1.96 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $8.75 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $1.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 으로 높아졌다. TSS 펠릿의 전체 이온 전도도는 CS 1000 °C와 CS 1150 °C의 중간 영역에 해당하는 $9.97 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전체 이온 전도도를 가졌고 상대 밀도는 95.8 %로 네 개의 샘플 중 가장 높았다.

Figure 3.8과 Figure 3.9에서 확인되듯이 CS 990 °C 펠릿은 5 μm 이하의 결정립 크기를 나타내는 반면 990 °C 보다 높은

온도에서 소결한 경우에는 조대 결정립 성장이 일어났다. CS 1000 °C 펠릿의 경우 5 μm 이하의 결정립과 100 μm 이상의 결정립이 함께 존재하고 있고 TSS 펠릿은 100 ~ 200 μm 범위, CS 1150 °C 펠릿은 200 μm 이상의 결정립 크기를 가졌다. 유사한 상대 밀도 범위 내에서 결정립의 크기가 커질수록 높은 전체 이온 전도도를 나타내었고 2단계 소결 펠릿은 상대 밀도가 가장 높았지만 결정립 크기가 더 큰 CS 1150 °C 펠릿에 비해 전체 이온 전도도가 더 낮았다. 즉, 전체 이온 전도도는 결정립 크기가 커질수록 더 높아지는 것으로 확인되었다.

전체 저항 R_{total} 은 벌크의 저항 R_{bulk} 와 결정립계의 저항 $R_{\text{grain boundary}}$ 의 합으로 표현할 수 있다. 결정립의 크기가 커지게 되면 결정립/결정립계의 비가 커지게 되고 결정립계 저항의 감소로 인해 전체 저항이 감소하여 전체 이온 전도도가 증가하게 된다. Figure 3.10의 EIS 측정 결과를 보면 결정립의 크기가 증가할수록 결정립계 영역의 저항이 감소한 것을 확인할 수 있으며 CS 1150 °C 펠릿은 벌크 영역의 저항이 CS 1000 °C 및 TSS 보다 더 큼에도 불구하고 작은 결정립계 영역으로 인해 결정립계의 저항이 낮아 더 낮은 전체 저항을 가진다. 그러므로 갈륨이 도핑된 LLZO에서는 높은 전체 이온 전도도를 얻기 위해 결정립 크기를 증가시키는 것이 중요할 것으로 판단된다.

Figure 3.11은 소결 조건별 아레니우스 플롯을 나타내었고 결정립의 크기가 증가하고 전체 이온 전도도가 높아질수록 활성화 에너지가 더 낮은 경향을 보인다. 소결 조건에 따른 상대 밀도, 결

정립 크기, 벌크 이온 전도도, 전체 이온 전도도 및 활성화 에너지를 Table 3.2에 정리하였다.

Figure 3.12는 CS 990 °C와 CS 1150 °C 펠릿의 파단면 SEM 이미지를 나타낸 것인데 두 샘플 모두 입내 (transgranular) 파괴 모드의 파단면 형상이 확인된다. 이는 결정립계의 강도가 높아 입계 (intergranular)가 아닌 입내 파괴가 일어난 것으로 추정된다.

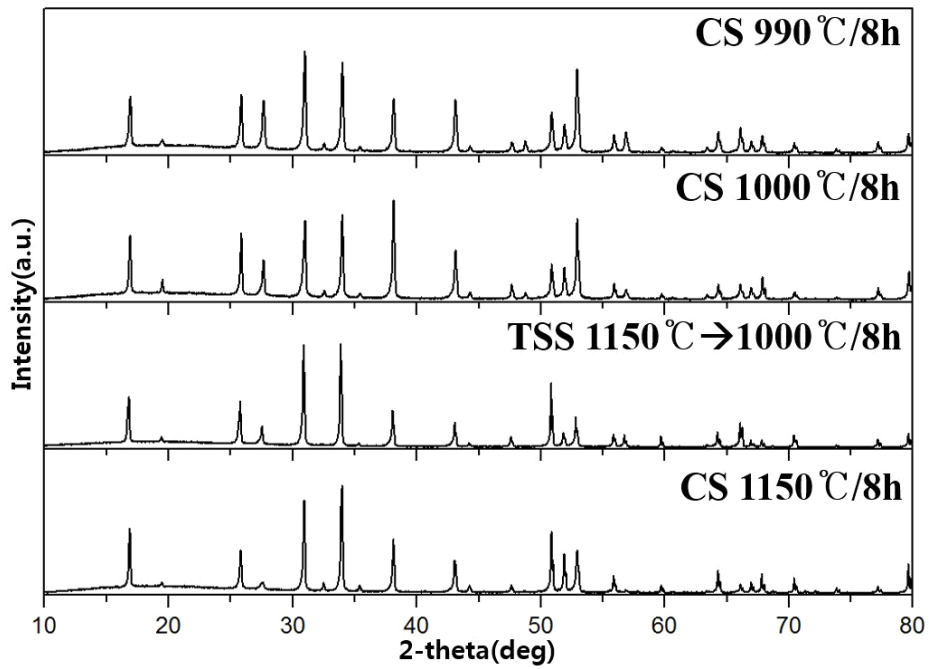


Figure 3.7 소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 XRD 패턴.

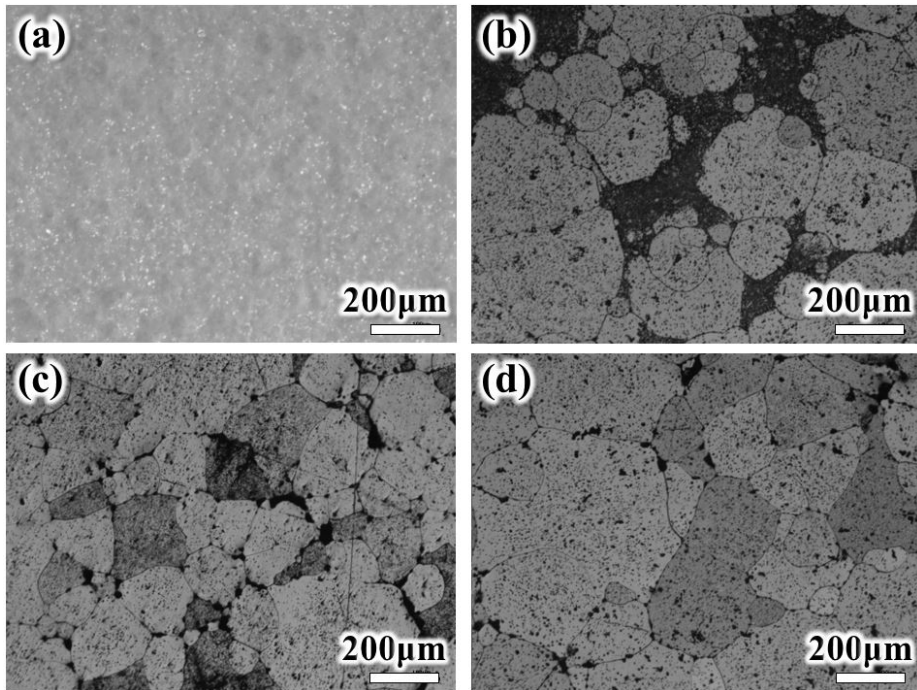


Figure 3.8 소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 단면 광학 현미경 이미지
 (a) CS 990 °C, (b) CS 1000 °C, (c) TSS , (d) CS 1150 °C.

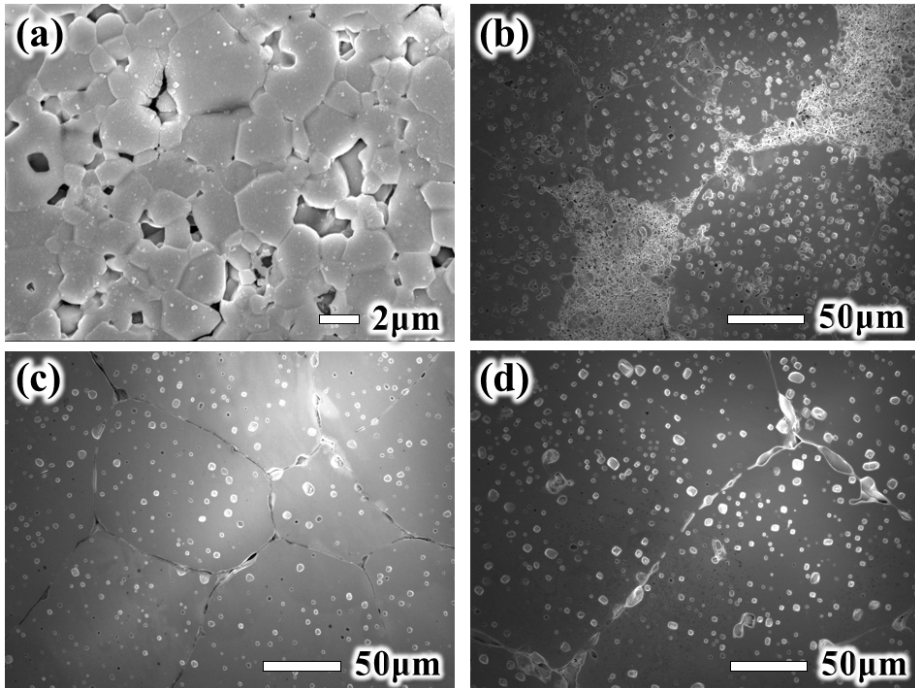


Figure 3.9 소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 단면 SEM 이미지 (a) CS 990 °C, (b) CS 1000 °C, (c) TSS , (d) CS 1150 °C.

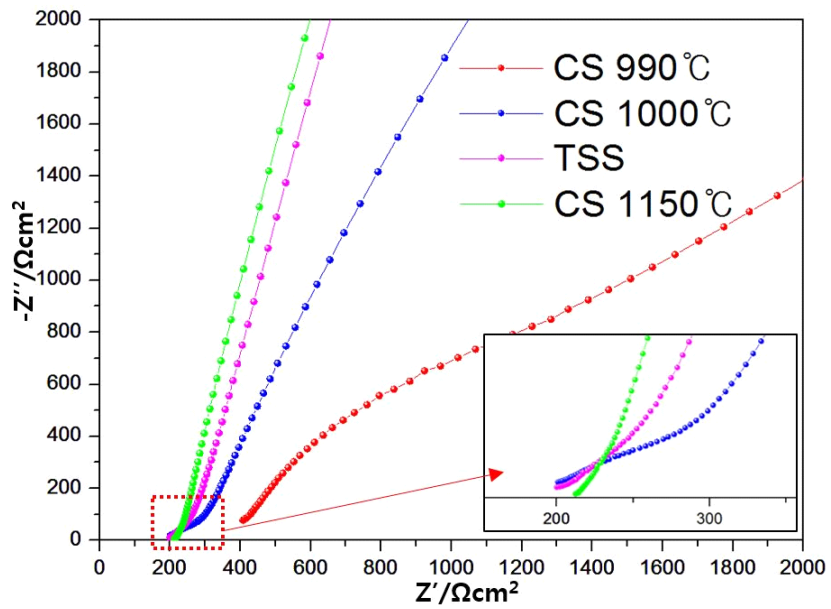


Figure 3.10 소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 EIS 데이터.

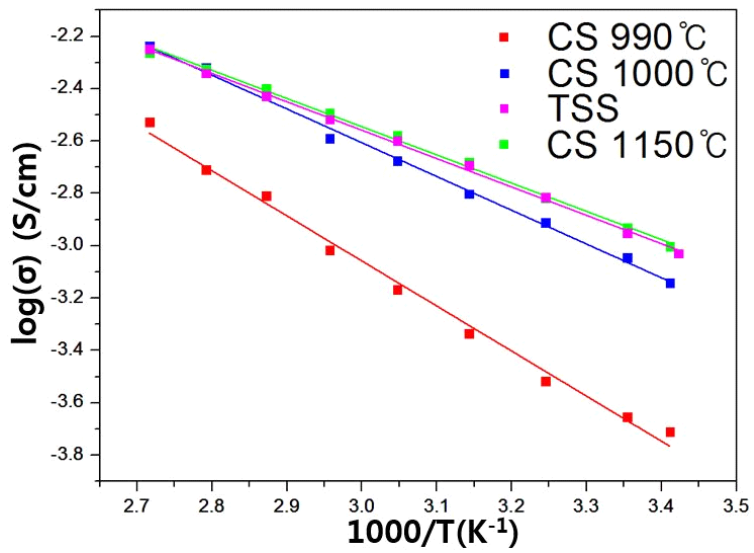


Figure 3.11 소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 아레니우스 플롯.

Spl. (0.3Ga-LLZO)	Relative density	Grain size	Bulk Ionic conductivity	Total Ionic conductivity	E _a (eV)
CS 990°C/8h	94.1%	<5μm	6.05×10^{-4} S cm ⁻¹	1.96×10^{-4} S cm ⁻¹	3.4
CS 1000°C/8h	94.5%	>100, <5μm	1.25×10^{-3} S cm ⁻¹	8.75×10^{-4} S cm ⁻¹	2.6
TSS 1150°C→1000°C/8h	95.8%	100~200μm	1.26×10^{-3} S cm ⁻¹	9.72×10^{-4} S cm ⁻¹	2.2
CS 1150°C	94.5%	>200μm	1.18×10^{-3} S cm ⁻¹	1.08×10^{-3} S cm ⁻¹	2.1

Table 3.2 소결 조건별 0.3Ga-LLZO의 상대 밀도, 결정립 크기, 벌크 이온 전도도, 전체 이온 전도도 및 활성화 에너지.

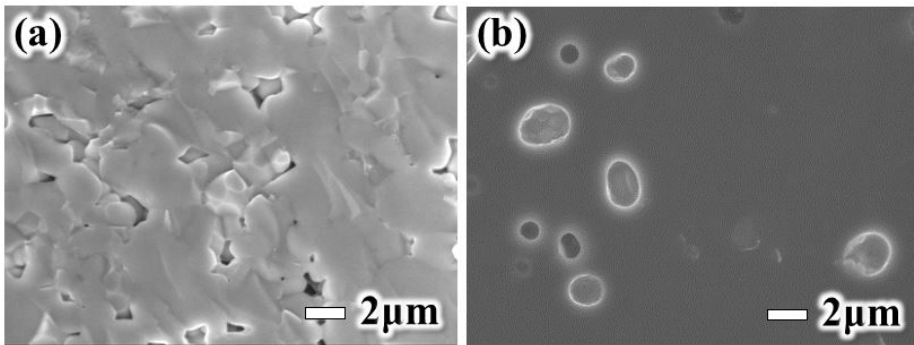


Figure 3.12 (a) CS 990 °C와 (b) CS 1150 °C 펠릿의 파단면 SEM 이미지.

3.2.3 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 조대 결정립 성장

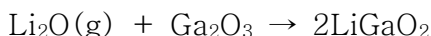
0.3Ga-LLZO는 1000 °C 이상의 소결 온도에서 조대 결정립 성장이 일어났고 결정립 크기가 커 낮은 결정립계 저항을 가진다. 0.3Ga-LLZO의 조대 결정립 성장의 원인은 두 가지로 추정된다.

첫째, 고온에서 소결 시 휘발되는 리튬을 보상하기 위해 과량으로 넣어준 리튬 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 영향이다. 도핑하지 않은 LLZO에 10, 13, 14, 15 wt%의 리튬을 과량으로 넣은 뒤 CS 1150 °C의 조건으로 소결 후 소결 밀도, 이온 전도도, 결정립 크기를 측정하였다. Figure 3.13과 같이 도핑하지 않은 LLZO의 경우 1150 °C에서 8시간 동안 소결했을 때 과량 첨가한 리튬의 농도와 상관없이 모두 정방정상이 형성되었고 13 wt% 리튬을 과량으로 첨가한 샘플에서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore 이차상이 형성되었다. 10, 13 wt%를 과량으로 첨가하였을 때 소결 밀도가 50 % 대로 아주 낮은 수치를 나타낸 반면 14 wt%의 리튬을 과량으로 넣어주었을 때 94.5 %의 상대 밀도, $5.28 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전체 이온 전도도, 약 10 μm 이하의 결정립 크기를 보였다. 15 wt%의 리튬을 과량으로 넣은 경우에는 93.2 %의 상대 밀도, $4.03 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전체 이온 전도도, 약 100 μm 수준의 결정립 크기를 가진다. 15 wt%의 리튬을 과량으로 첨가했을 때 14 wt%를 과량으로 넣어준 경우보다 결정립의 크기가 10배 가량 더 큼에도 불구하고 더 낮은 전체 이온 전도도를 나타내며 이것은 14 wt%의 리튬을 과량으로

넣었을 때 더 높은 밀도가 구현되기 때문이라고 판단된다. 즉, 도핑하지 않은 LLZO의 이온 전도도는 결정립의 크기보다 밀도의 영향을 더 많이 받는 것으로 보인다. Figure 3.14에서 14, 15 wt%의 리튬을 과량 첨가해준 LLZO의 EIS 데이터를 나타내었고, Table 3.3에 결정상, 상대 밀도, 전체 이온 전도도를 정리하였다. Figure 3.15에서 볼 수 있듯이 과량으로 넣어준 리튬의 함량이 증가할수록 결정립 성장이 촉진 된다. 이는 과량으로 넣어준 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 고온에서 Li_2O 가스로 분해되고 액상으로 응결이 일어나 액상 소결을 통해 치밀화와 결정립 성장을 촉진하게 되기 때문으로 생각할 수 있다 [60]. 0.3Ga-LLZO 역시 15 wt%의 리튬을 과량으로 첨가하였기 때문에 1000 °C 이상의 소결 온도에서 결정립의 조대 성장이 일어난 것으로 판단된다.

둘째, 소결 과정에서 형성되는 액상의 Li-Ga-O 화합물로 인한 결정립 성장이다. 조대 결정립 성장이 일어나지 않은 CS 990 °C 0.3Ga-LLZO와 결정립 크기가 가장 큰 CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO의 결정립계 부위를 SEM-EDS 분석한 결과 Figure 3.16과 같이 990 °C에서 소결한 경우 갈륨이 벌크 부위에 고르게 분포하고 있는 반면 1150 °C에서 소결했을 때는 결정립계에 갈륨 성분이 높게 검출되었고 Figure 3.17의 EBSD orientation map 분석을 통해 갈륨이 존재하는 인접한 결정립의 결정 방향을 확인할 수 있었다. FIB 전처리 후 Figure 3.18의 TEM 분석을 통해 결정립계의 고해상도 이미지와 회절 패턴을 얻어 결정립계에 단일상 (single phase)의 LiGaO_2 (PDF #01-070-7338)가 존재하는 것

을 알 수 있고, [1 0 0] zone axis에서 얻은 TEM 회절 패턴은 시물레이션을 통해 얻은 회절 패턴과 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. LiGaO₂는 과량으로 넣어준 리튬과 여분의 갈륨 (Ga₂O₃)이 아래와 같은 반응을 통해 형성된 것으로 추정된다.



Li-Ga-O 화합물은 액상의 형태로 결정립계에 존재하여 액상소결을 통해 모세관압력에 의하여 결정립을 서로 끌어당기고, 결정립간의 양이온 확산을 증가시켜 소결을 촉진하는 것으로 예상된다. 갈륨 도핑된 LLZO (0.25Ga-LLZO)의 액상 소결에 대해 보고한 연구 결과를 보면 Li₂O-Al₂O₃ 시스템의 상평형도에서 LiAlO₂-Li₅AlO₄ 바이너리 시스템 (binary system)의 공융점 (eutectic point)은 1055 °C에서 형성되는 결과를 토대로 LiGaO₂와 Li₅GaO₄의 혼합 파우더를 가지고 시차열분석 (DTA)을 진행하였다. 시차열분석 결과 승온 시 흡열 피크는 975 °C에서, 냉각 시 발열 피크는 950 °C에서 관찰되었고 그것은 LiGaO₂-Li₅GaO₄의 용융으로 인한 것으로 판단된다. 또한 950-1000 °C 온도 영역에서 Li⁺ (0.59 Å, 배위수 4)보다 크기가 작은 Ga³⁺ (0.47 Å, 배위수 4)으로 치환이 일어나 950 °C에서 1000 °C로 갈수록 격자 상수가 줄어들게 된다. Li⁺가 Ga³⁺으로 치환됨으로써 결정립과 결정립계 사이에서 발생하는 양이온 확산은 Ga-LLZO의 결정립 성장을 동반한다. 결정립계에 존재하는 Li-Ga-O 화합물과 결정립은 950-1000 °C에서 반응하여 액상소결이 일어나고 해당 온도에서 결정립이 크게 성장 한다 [61].

본 연구에서는 990 °C에서 소결 했을 때 조대 결정립 성장

이 일어나지 않았고 1000 °C에서부터 조대 결정립 성장이 관찰되었다. 즉, 990 °C와 1000 °C 구간에서 액상소결을 통해 결정립 성장이 촉진되었을 것으로 판단되며 위의 연구 결과와 유사한 것이 확인된다.

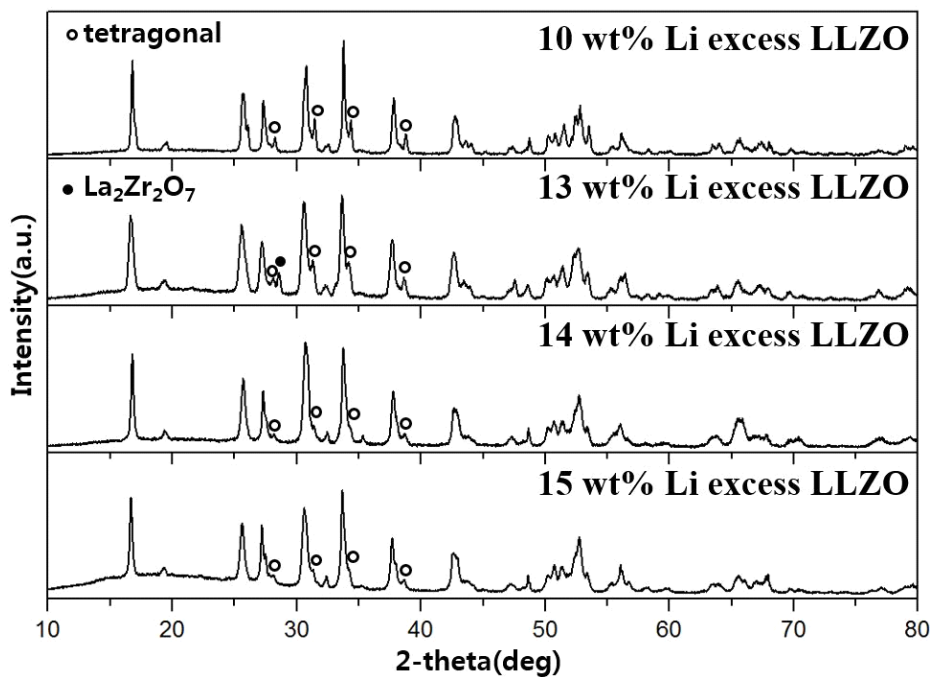


Figure 3.13 과량으로 넣어준 리튬의 함량별 도핑하지 않은 LLZO의 XRD 패턴.

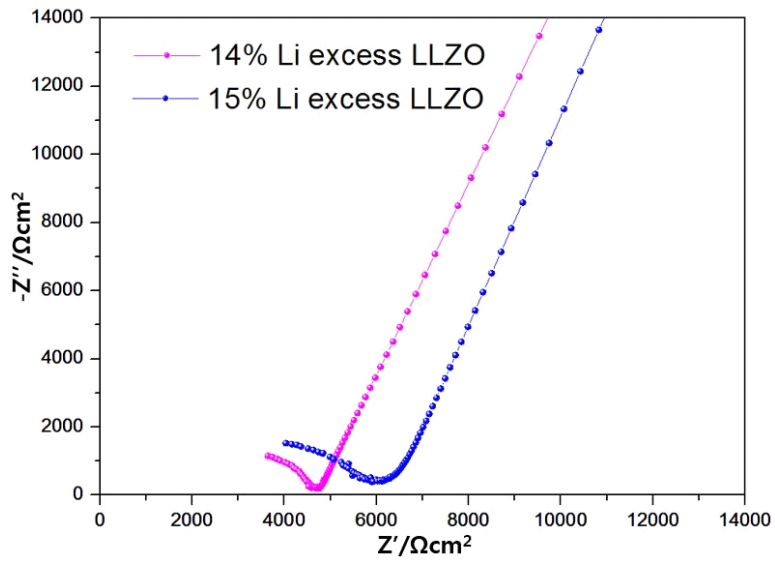


Figure 3.14 14 wt%, 15 wt% 리튬을 과량으로 넣어준 도핑하지 않은 LLZO의 EIS 데이터.

Spl. (1150°C)	phase	Relative density	Total Ionic conductivity
10% Li excess LLZO	tetragonal	55.3%	-
13% Li excess LLZO	tetragonal	50.4%	-
14% Li excess LLZO	tetragonal	94.5%	$5.28 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$
15% Li excess LLZO	tetragonal	93.2%	$4.03 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$

Table 3.3 과량으로 넣어준 리튬의 함량별 도핑하지 않은 LLZO의 결정상, 상대 밀도, 전체 이온 전도도.

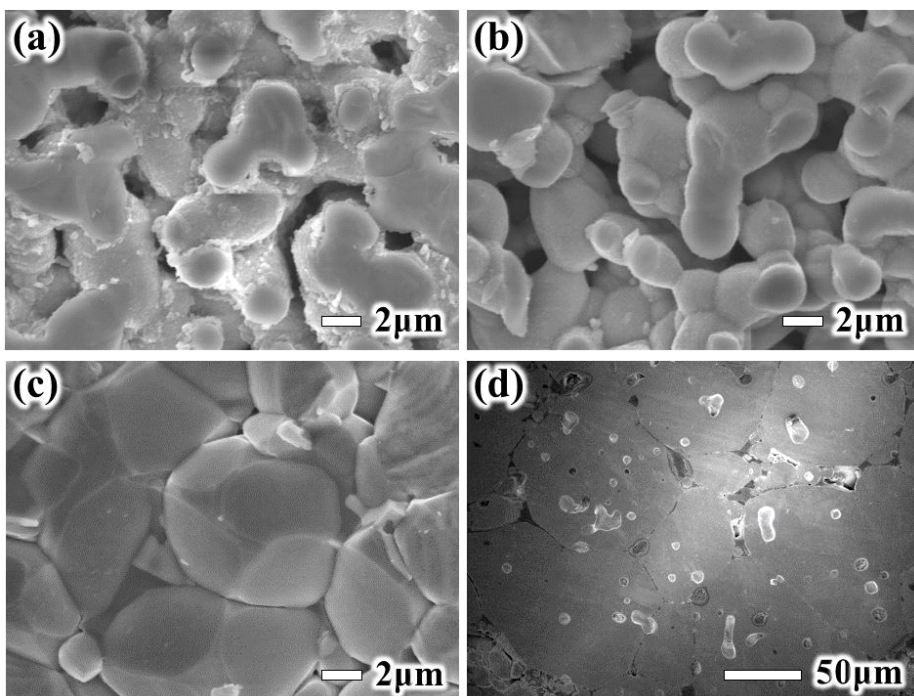


Figure 3.15 (a) 10 wt%, (b) 13 wt%, (c) 14 wt%, (d) 15 wt%의 리튬을 과량으로 넣어준 도핑하지 않은 LLZO의 단면 SEM 이미지.

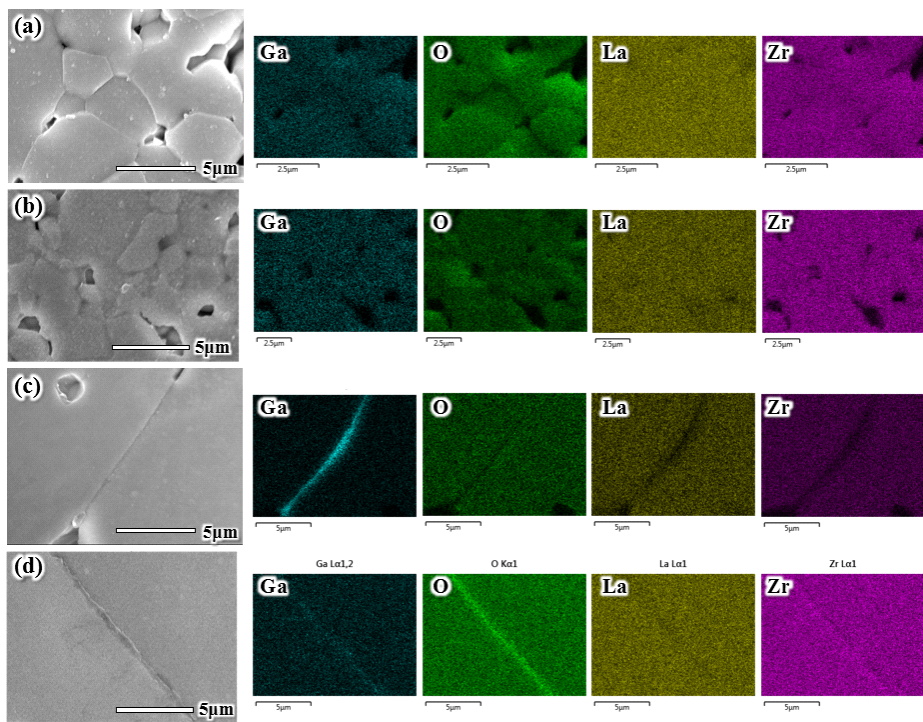


Figure 3.16 (a), (b) CS 990 °C 0.3Ga-LLZO, (c), (d) CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO의 결정립 및 결정립계 SEM 이미지 및 EDS map 데이터.

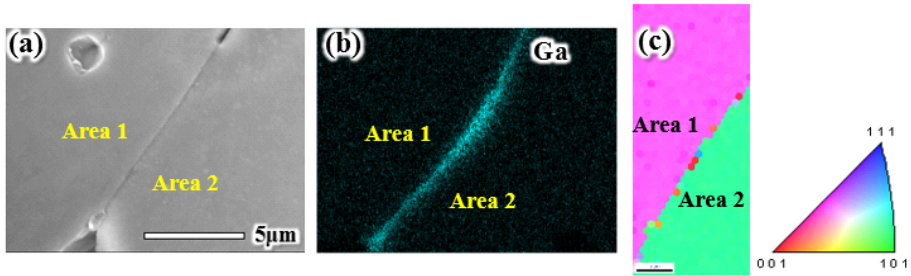


Figure 3.17 CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO에서 갈륨이 존재하는 인접한 결정립 (Figure 3.16 (c)에 해당)의 (a) SEM 이미지, (b) EDS Ga map 분석 데이터, (c) EBSD orientation (ND) map 데이터.

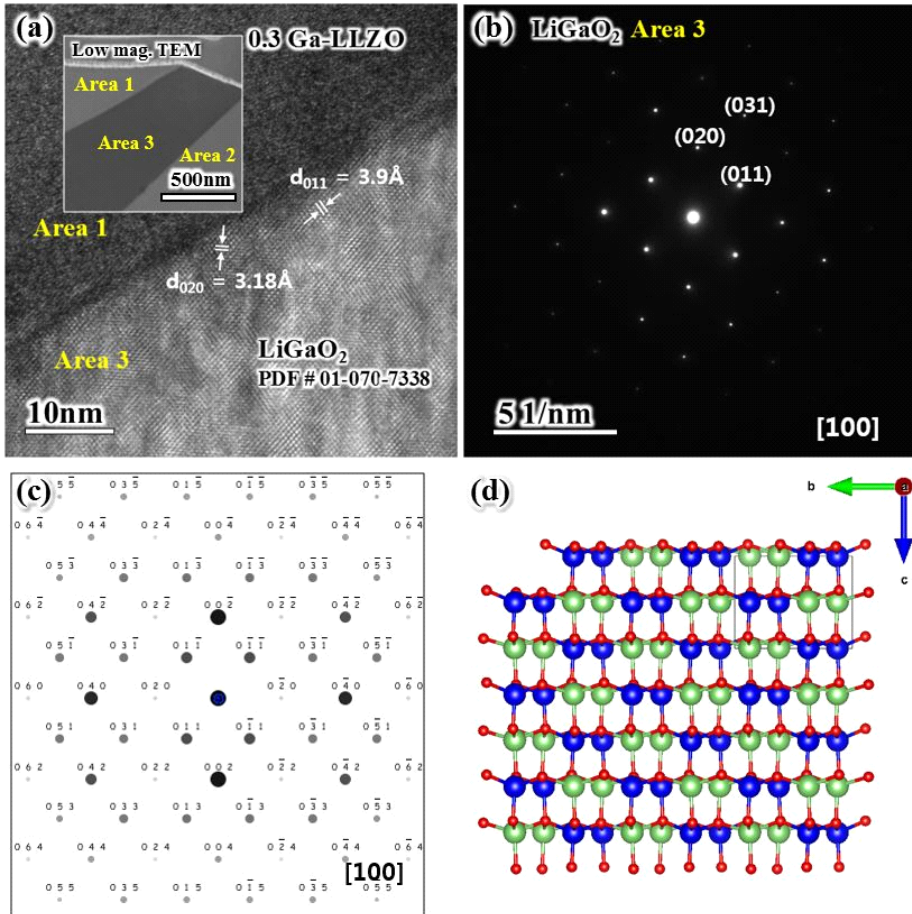


Figure 3.18 CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO의 (a) 결정립 (Area 1)과 결정립계 (Area 3)의 고해상도 TEM 이미지, (b) 결정립계 (Area 3)의 회절 패턴, (c) [1 0 0] zone axis에서 시뮬레이션을 통해 얻은 회절 패턴, (d) [1 0 0] zone axis 시뮬레이션에서 얻은 LiGaO₂의 결정 구조.

3.3 $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 높은 이온 전도도

앞선 실험에서 0.3Ga-LLZO는 결정립의 크기가 커지면 결정립계 저항이 낮아져 전체 이온 전도도가 향상되는 것을 확인하였다. 갈륨 도핑 농도를 다르게 하여 밀도, 이온 전도도, 결정립 크기를 비교하여 더 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있는 최적의 갈륨 함량을 찾고자 하였다. $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에서 $x = 0.2, 0.25, 0.3$ 으로 변화시켜 파우더를 합성하고 CS 1150 °C 조건으로 8시간 동안 소결하였다. Figure 3.19의 XRD 패턴은 소결된 펠릿은 모두 입방정상이 형성된 것을 보여준다. 0.2Ga-LLZO는 상대적으로 낮은 상대 밀도 (93.3 %)와 전체 이온 전도도 ($5.99 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) 값을 가지며 0.25Ga-LLZO는 95.0 %의 상대 밀도, $1.47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전체 이온 전도도를 나타내어 94.5 %의 상대 밀도, $1.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전체 이온 전도도 값을 가지는 0.3Ga-LLZO 보다 높은 밀도와 이온 전도도 특성을 보였다. 0.25Ga-LLZO는 0.3Ga-LLZO 보다 높은 밀도로 인해 벌크 이온 전도도가 향상되었고 Figure 3.20의 EIS 데이터 및 Figure 3.21의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 결정립 성장이 더 많이 일어나 더 낮은 결정립 저항으로 인해 높은 전체 이온 전도도를 가지는 것으로 판단된다. 0.25Ga-LLZO와 0.3Ga-LLZO의 결정립 크기에 따른 활성화 에너지 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다. Figure 3.22는 갈륨 도핑 함량에 따른 아레니우스 플롯을 보여주며 Table 3.4에 상대 밀도, 벌크 이온 전도도, 전체 이온 전도도, 활성화 에너지

를 비교하여 정리하였다.

0.3Ga-LLZO와 마찬가지로 0.25Ga-LLZO 역시 조대 결정립 성장이 일어나 LiGaO_2 로 인한 액상 소결이 일어났는지 확인하기 위해 결정립계의 EDS 성분 분석과 FIB 전처리 후 TEM 분석을 진행하였다. Figure 3.23에서와 같이 결정립계에서 갈륨 성분이 검출되었고 Figure 3.24에서 EBSD orientation map 분석을 통해 갈륨이 존재하는 인접한 결정립의 결정 방향을 확인하였다. Figure 3.25의 TEM 회절 패턴 분석을 통해 LiGaO_2 단결정이 결정립계에 존재하는 것을 알 수 있다. 0.25Ga-LLZO는 0.3Ga-LLZO와 마찬가지로 소결 시 Li-Ga-O 화합물이 결정립계에서 액상의 형태로 존재하여 액상소결을 통해 결정립의 크기를 증가 시키는 것으로 보인다. $[0 \ -1 \ 1]$ zone axis에서 얻은 시뮬레이션을 통해 얻은 회절 패턴은 TEM 회절 패턴과 잘 일치하였고, $(n \ 0 \ 0)$, $n =$ 홀수의 면들은 double diffraction에 의해 회절 패턴이 나타난다는 것을 시뮬레이션 결과를 통해 확인할 수 있다. Figure 3.26은 Figure 3.24와는 다른 위치의 결정립에 대한 EBSD orientation map 분석결과를 보여주며 Figure 3.24, Figure 3.26 에서와 같이 LiGaO_2 는 특정 결정 방향과 상관없이 결정립계에 존재하는 것으로 판단된다.

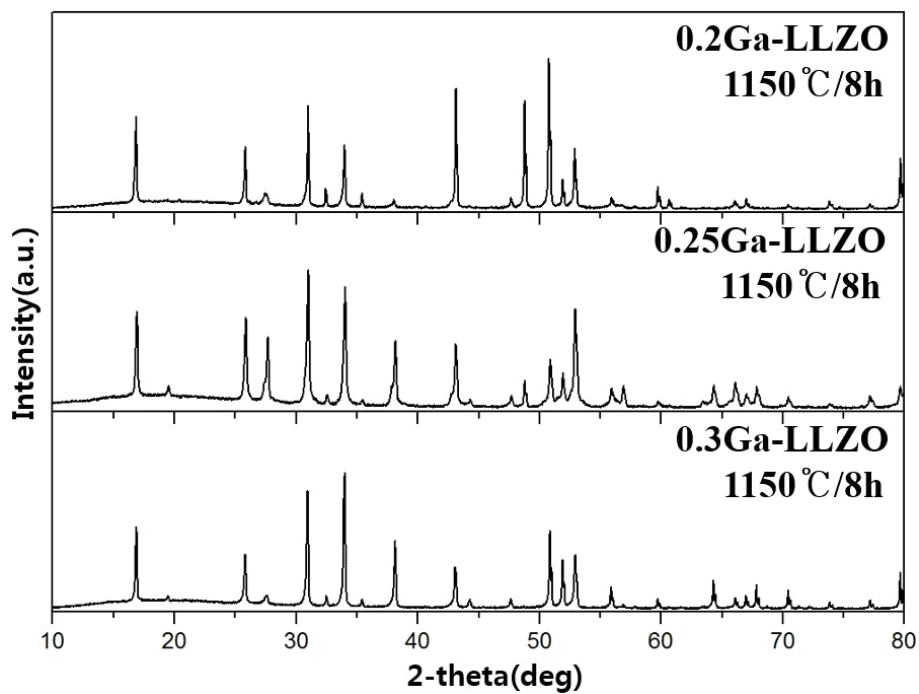


Figure 3.19 CS 1150°C , 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 XRD 패턴.

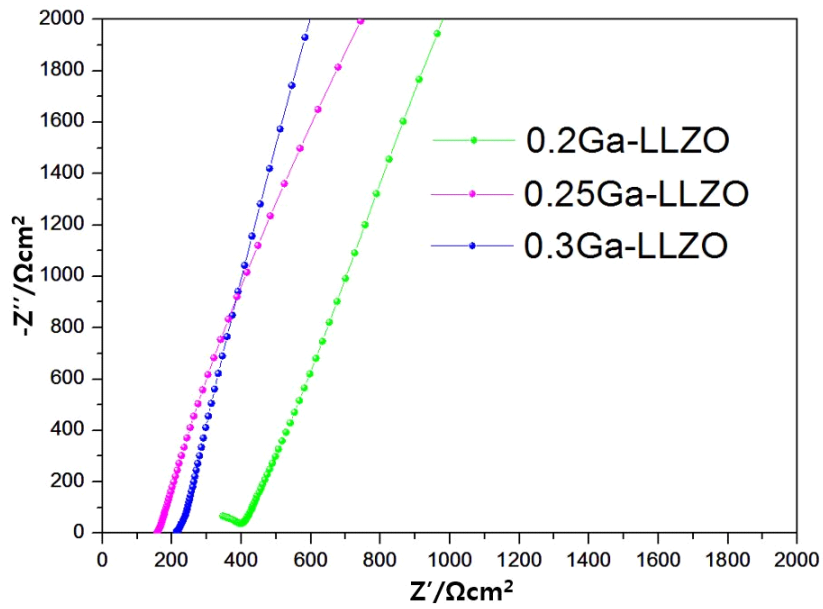


Figure 3.20 CS 1150°C , 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 EIS 데이터.

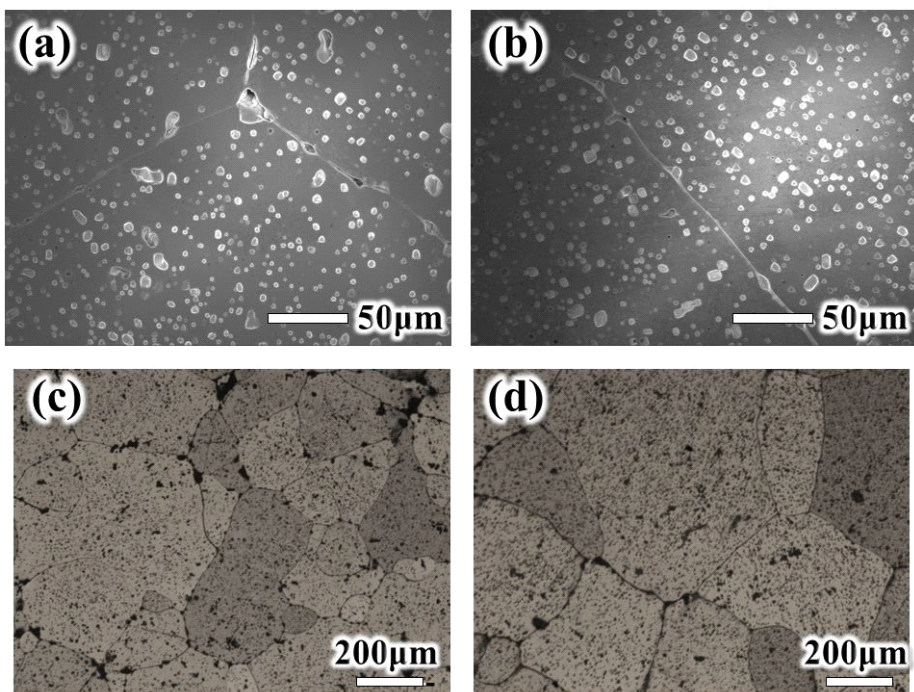


Figure 3.21 CS 1150°C 0.3Ga-LLZO의 단면 (a) SEM 이미지, (c) 광학 현미경 이미지와 0.25Ga-LLZO의 단면 (b) SEM 이미지, (d) 광학 현미경 이미지.

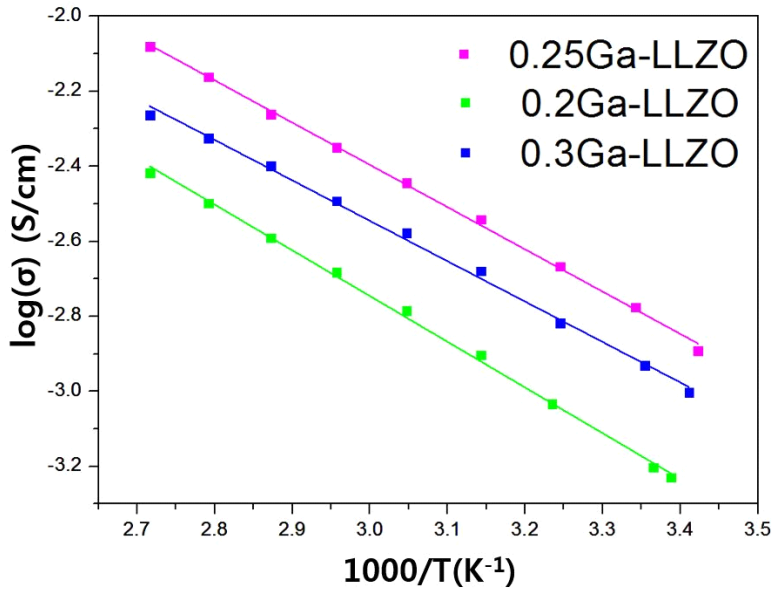


Figure 3.22 CS 1150℃, 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 아레니우스 플롯.

Spl. (1150℃)	Relative density	Bulk Ionic conductivity	Total Ionic conductivity	E_a (eV)
0.2Ga-LLZO	93.3%	-	$5.99 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	2.4
0.25Ga-LLZO	95.0%	$1.64 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$1.47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	2.2
0.3Ga-LLZO	94.5%	$1.18 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$1.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	2.1

Table 3.4 CS 1150℃, 8시간 소결한 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)의 상대 밀도, 벌크 이온 전도도, 전체 이온 전도도, 활성화 에너지.

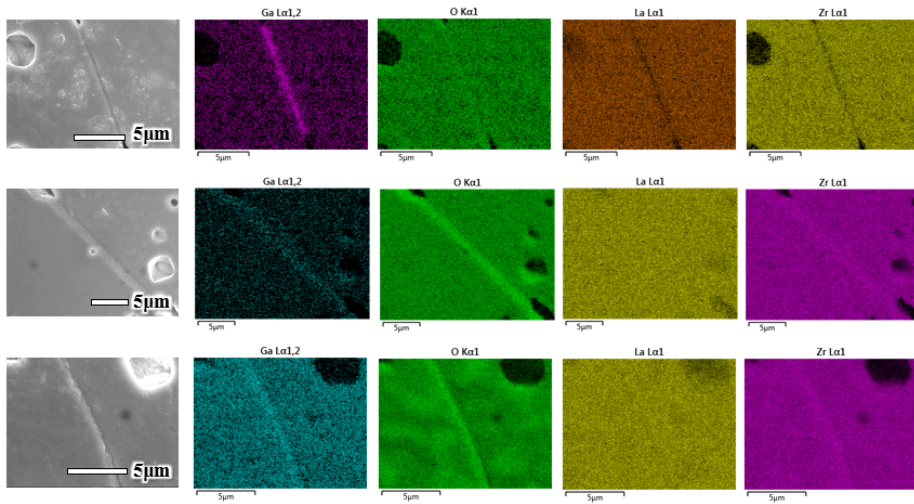


Figure 3.23 CS 1150 °C 0.25Ga-LLZO의 결정립 및 결정립계 SEM 이미지 및 EDS map 데이터.

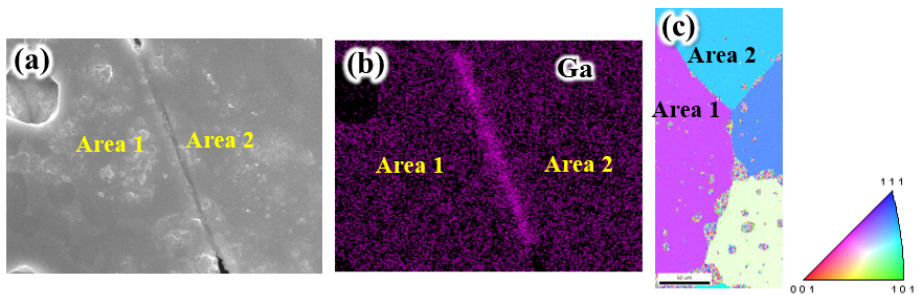


Figure 3.24 CS 1150 °C 0.25Ga-LLZO에서 갈륨이 존재하는 인접한 결정립의 (a) SEM 이미지, (b) EDS Ga map 분석 데이터, (c) EBSD orientation (ND) map 데이터.

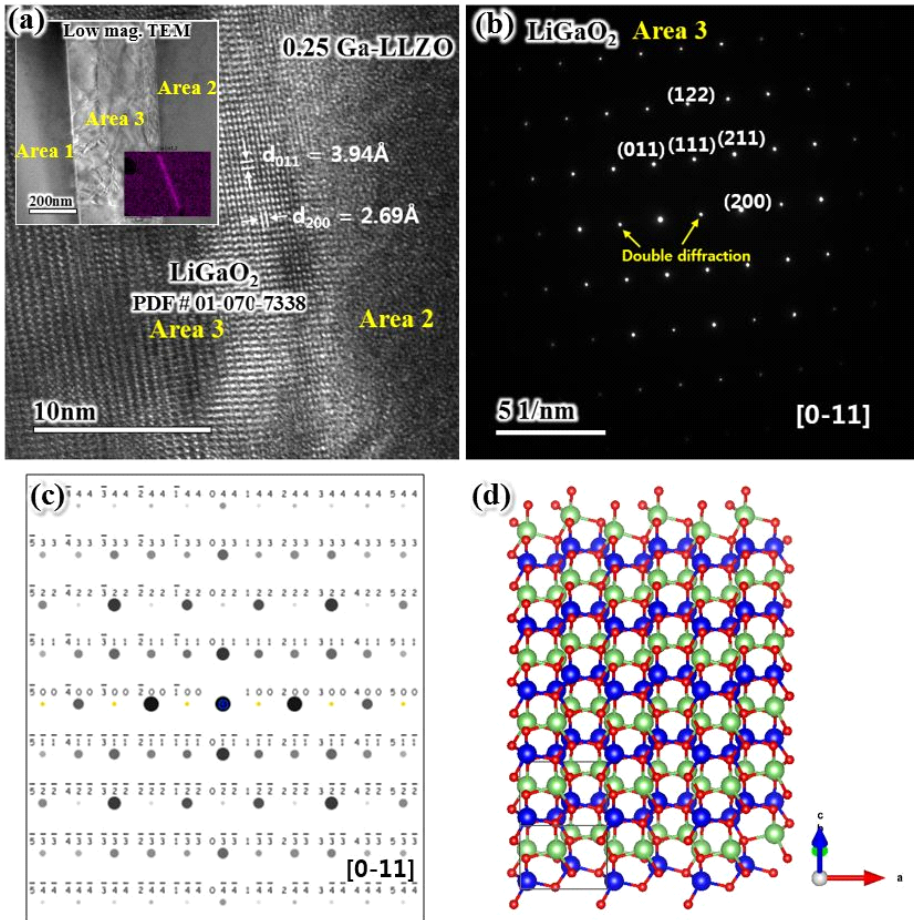


Figure 3.25 CS 1150 °C 0.25Ga-LLZO의 (a) 결정립 (Area 2)과 결정립계 (Area 3)의 고해상도 TEM 이미지, (b) 결정립계 (Area 3)의 회절 패턴, (c) $[0 -1 1]$ zone axis에서 시뮬레이션을 통해 얻은 회절 패턴, (d) $[0 -1 1]$ zone axis 시뮬레이션에서 얻은 LiGaO_2 의 결정 구조.

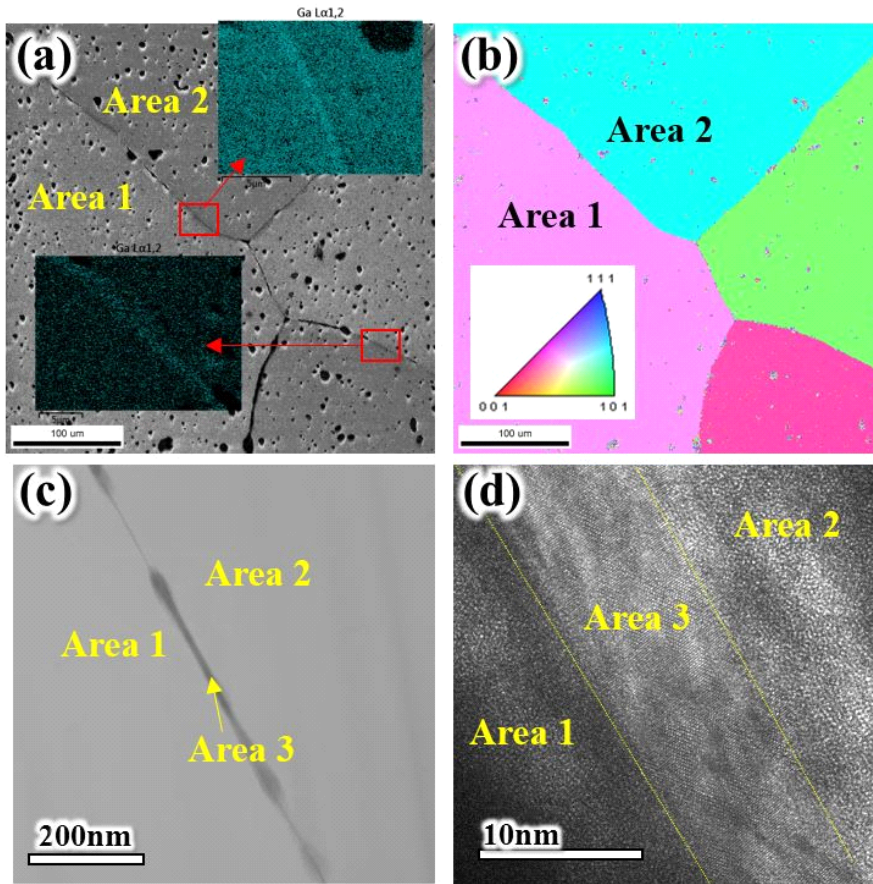


Figure 3.26 1150 °C 0.25Ga-LLZO의 (a) SEM 이미지 및 EDS Ga map 데이터, (b) EBSD orientation (ND) map 데이터, (c) Area 1, 2에 해당하는 단면의 저배율 TEM 이미지, (d) Area 1, 2에 해당하는 단면의 고배율도 TEM 이미지.

4장. 결론

고체상반응을 통해 입방정상의 0.3Ga-LLZO를 합성하였다. 0.3Ga-LLZO는 1000℃의 소결 온도에서도 충분한 밀도가 확보되고 상대적으로 높은 전체 이온 전도도를 나타내므로 소결 조건별 밀도 및 결정립 크기를 평가하기 위해 0.3Ga-LLZO를 합성하여 실험을 진행하였다. 상압 소결 CS 990 ℃, 1000 ℃, 1150 ℃ 및 2 단계 소결 (TSS) 과정을 거쳐 결정립의 크기가 다른 네 개의 샘플을 제작하였다. 상압 소결한 0.3Ga-LLZO의 소결 밀도는 소결 온도가 CS 990, 1000℃, 1150 ℃에서 모두 약 94 % 대의 상대 밀도로 거의 동일한 반면, CS 990, 1000, 1150 ℃로 소결 온도가 높아질수록 평균 결정립의 크기가 커졌고 전체 이온 전도도 또한 높아졌다. 결정립 크기가 가장 큰 ($\geq 200 \mu\text{m}$) CS 1150 ℃ 펠릿은 $1.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 가장 높은 전체 이온 전도도를 나타내었다. TSS 펠릿의 경우 95.8 %로 상대 밀도가 가장 높지만 결정립은 CS 1000 ℃와 CS 1150 ℃ 펠릿의 중간 크기를 가져 전체 이온 전도도 또한 CS 1000 ℃와 CS 1150 ℃ 펠릿의 중간 영역에 해당하는 $9.97 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 가졌다. 즉, 0.3Ga-LLZO의 전체 이온 전도도는 밀도의 영향을 받기 보다는 결정립 크기가 커질수록 더 높아지는 것으로 확인되었다. 전체 저항 R_{total} 은 벌크의 저항 R_{bulk} 와 결정립계의 저항 $R_{\text{grain boundary}}$ 의 합으로 표현할 수 있

다. 결정립의 크기가 커지게 되면 결정립/결정립계의 비가 커지게 되고 결정립계 저항의 감소로 인해 전체 저항이 감소하여 전체 이온 전도도가 증가하게 된다. 또한 결정립의 크기가 증가하고 전체 이온 전도도가 높아질수록 활성화 에너지가 더 낮은 경향을 보인다. 0.3Ga-LLZO는 1000 °C 이상의 소결 온도 (CS 1000 °C, CS 1150 °C, TSS)에서 조대 결정립 성장이 일어났고 결정립 크기가 커 낮은 결정립계 저항을 가지며 0.3Ga-LLZO의 조대 결정립 성장의 원인은 두 가지로 추정된다. 첫째, 고온에서 소결 시 휘발되는 리튬을 보상하기 위해 과량으로 넣어준 리튬 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 영향이다. 도핑하지 않은 LLZO에서 과량으로 넣어주는 리튬의 양을 변화시켜 실험한 결과, 리튬의 함량이 증가할수록 결정립 성장이 촉진되는 것을 확인할 수 있다. 이는 과량으로 넣어준 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 고온에서 Li_2O 가스로 분해되고 액상으로 응결이 일어나 액상 소결을 통해 결정립 성장을 촉진하게 되기 때문으로 판단된다. 둘째, 소결 과정에서 형성되는 액상의 Li-Ga-O 화합물로 인한 결정립 성장이다. 조대 입성장이 일어나지 않은 CS 990 °C 0.3Ga-LLZO의 경우 갈륨이 벌크 부위에 고르게 분포하고 있는 반면 CS 1150 °C의 조건으로 소결했을 때는 결정립계에 갈륨 성분이 높게 검출되었고 TEM 회절 패턴 분석을 통해 결정립계에 LiGaO_2 가 존재하는 것을 확인하였다. LiGaO_2 는 과량으로 넣어준 리튬과 여분의 갈륨 (Ga_2O_3)의 반응을 통해 형성된 것으로 추정된다. Li-Ga-O 화합물은 액상의 형태로 결정립계에 존재하여 액상소결을 통해 모세관압력에 의하여 결정립을 서로 끌어당기고, 결정립간의 양이온 확산을

증가시켜 결정립 성장을 촉진하는 것으로 보인다. 또한 갈륨 도핑 농도를 다르게 하여 밀도, 이온 전도도, 결정립 크기를 비교하여 더 높은 이온 전도도를 가질 수 있는 최적의 갈륨 함량을 찾고자 하였다. CS 1150 °C 0.25Ga-LLZO는 CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO 보다 높은 95.0 %의 상대 밀도와 $1.47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 전체 이온 전도도를 나타내었다. 0.25Ga-LLZO는 0.3Ga-LLZO 보다 높은 밀도로 인해 벌크 이온 전도도가 향상되었고 0.3Ga-LLZO 보다 결정립 성장이 더 많이 일어나 더 낮은 결정립 저항을 가져 높은 전체 이온 전도도를 보이는 것으로 판단된다. 0.25Ga-LLZO 역시 Li-Ga-O 화합물의 액상 소결로 인해 결정립 성장이 촉진된 것으로 예상되며 TEM 회절 패턴 분석을 통해 LiGaO₂ 단결정이 결정립계에 존재하는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. J.-M. Tarascon, M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 414 (2001) 359–367.
2. Jianwu Wen, Yan Yu, Chunhua Chen. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions. *Mater. Express*. 2 (2012) 197–212.
3. B. Zhang, R. Tan, L. Yang, J. Zheng, K. Zhang, S. Mo, Z. Lin, F. Pan. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage Mater.* 10 (2018) 139–159.
4. X. Fu, D. Yu, J. Zhou, S. Li, X. Gao, Y. Han, P. Qi, X. Feng, B. Wang. Inorganic and organic hybrid solid electrolytes for lithium-ion batteries. *CrystEngComm*. 18 (2016) 4236–4258.
5. A. Manthiram, X. Yu, S. Wang. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 16103.

6. R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.-P. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Mater.* 12 (2013) 452–457.
7. L. Li, Y. Deng, G. Chen. Status and prospect of garnet/polymer solid composite electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Journal of Energy Chemistry.* 50 (2020) 154–177.
8. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7778–7781.
9. H. Buschmann, J. Dolle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, J. Janek. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19378–19392.
10. Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. -B. He, F. Kang, B. Li. Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries. *J. Power Sources.* 389 (2018) 120–134.
11. J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto. Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the

- garnet-related type structure. J. Solid State Chem. 182 (2009) 2046–2052.
12. J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto. Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Chem. Lett. 40 (2011) 60–62.
 13. F. Chen, J. Li, Z. Huang, Y. Yang, Q. Shen, L. Zhang. Origin of the Phase Transition in Lithium Garnets. J. Phys. Chem. C. 122 (2018) 1963–1972.
 14. N. Bernstein, M. D. Johannes, K. Hoang. Origin of the Structural Phase Transition in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 205702.
 15. S. Adams, R. P. Rao. Ion Transport and Phase Transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, x = 0, 0.25$). J. Mater. Chem. 22 (2012) 1426–1434.
 16. K. B. Dermenci, E. Cekic, S. Turan. Al stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes for all-solid state Li-ion batteries. Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 9860–9867.
 17. C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, W. Weppner. Crystal chemistry and stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " garnet: A fast lithium-ion conductor.

- Inorg. Chem. 50 (2011) 1089–1097.
18. Y. Jin, P. J. McGinn. Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by a polymerized complex method. J. Power Sources. 196 (2011) 8683–8687.
 19. T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, M. Johannes, A. Huq, I. N. David, J. Sakamoto. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al-free Ta doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). J. Mater. Chem. 2 (2014) 13431–13436.
 20. E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Solid State Ionics. 206 (2012) 28–32.
 21. R. Wagner, G. J. Redhammer, D. Rettenwander, A. Senyshyn, W. Schmidt, M. Wilkening, G. Amthauer. Crystal Structure of Garnet-Related Li-Ion Conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: Fast Li-Ion Conduction Caused by a Different Cubic Modification? Chem. Mater. 28 (2016) 1861–1871.
 22. E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Allen, J. Sakamoto. The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal–cubic phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-based ceramic electrolyte. J. Power Sources. 230 (2013) 261–266.

23. H. E. Shinawi, J. Janek. Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium. *J. Power Sources*. 225 (2013) 13–19.
24. J. Wolfenstine, J. Ratchford, E. Rangasamy, J. Sakamoto, J. L. Allen. Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 571–575.
25. K. H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, Z. Ogumi. Characterization of the interface between LiCoO_2 and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in an all-solid-state rechargeable lithium battery. *J. Power Sources*. 196 (2011) 764–767.
26. T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama, Y. Iriyama. In-situ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ interface modification for advanced all-solid-state battery. *J. Power Sources*. 260 (2014) 292–298.
27. L. Cheng, E. J. Crumlin, W. Chen, R. Qiao, H. Hou, S. F. Lux, V. Zorba, R. Russo, R. Kostecki, Z. Liu, K. Persson, W. Yang, J. Cabana, T. Richardson, G. Chen, M. Doeff. The origin of high electrolyte-electrode interfacial

- resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 18294–18300.
28. W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, K. K. Fu, J. Dai, S. D. Lacey, C. Wang, B. Liu, X. Han, Y. Mo, E. D. Wachsman, L. Hu. Transition from Superlithiophobicity to Superlithiophilicity of Garnet Solid-State Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 12258–12262.
 29. L. Cheng, W. Chen, M. Kunz, K. Persson, N. Tamura, G. Chen, M. Doeff. Effect of Surface Microstructure on Electrochemical Performance of Garnet Solid Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 2073–2081.
 30. X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, L. Hu. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nature Materials.* 16 (2017) 572–579.
 31. W. Xia, B. Xu, H. Duan, X. Tang, Y. Guo, H. Kang, H. Li, H. Liu. Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2832–2839.
 32. L. Cheng, C. H. Wu, A. Jarry, W. Chen, Y. Ye, J. Zhu, R.

- Kostecki, K. Persson, J. Guo, M. Salmeron, G. Chen, M. Doeff. Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 17649–17655.
33. N. C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga. Effect of Sintering Additives on Relative Density and Li-ion Conductivity of Nb-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{ZrO}_{12}$ Solid Electrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 276–285.
34. C. Li, Y. Liu, J. He, K. S. Brinkman. Ga-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: An investigation based on grain coarsening in garnet-type lithium ion conductors. *J. Alloys. Comp.* 695 (2017) 3744–3752.
35. Y. Li, Y. Cao, X. Guo. Influence of lithium oxide additives on densification and ionic conductivity of garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 253 (2013) 76–80.
36. K. Tadanaga, R. Takano, T. Ichinose, S. Mori, A. Hayashi, M. Tatsumisago. Low temperature synthesis of highly ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - Li_3BO_3 composites. *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 51–54.
37. N. C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M.

- Higuchi, K. Tadanaga. Preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}, \text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0-1.5$) and $\text{Li}_3\text{BO}_3/\text{LiBO}_2$ composites at low temperatures using a sol-gel process. *Solid State Ionics*. 285 (2016) 6-12.
38. S. -W. Baek, J. -M. Lee, T. Y. Kim, M. -S. Song, Y. Park. Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries. *J. Power Sources*. 249 (2014) 197-206.
39. J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. L. Allen, J. Sakamoto. High conductivity of dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *J. Power Sources*. 208 (2012) 193-196.
40. Y. Zhang, F. Chen, R. Tu, Q. Shen, X. Zhang, L. Zhang. Effect of lithium ion concentration on the microstructure evolution and its association with the ionic conductivity of cubic garnet-type nominal $\text{Li}_7\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 284 (2016) 53-60.
41. M. P. O'Callaghan, A. S. Powell, J. J. Titman, G. Z. Chen, E. J. Cussen. Switching on Fast Lithium Ion Conductivity in Garnets: The Structure and Transport Properties of $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.* 20 (2008) 2360-2369.
42. G. Larraz, A. Orera, J. Sanz, I. Sobrados, V. Diez-Gomez, M. L. Sanjuan. NMR study of Li distribution

- in $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 5683–5691.
43. J. -F. Wu, E. -Y. Chen, Y. Yu, L. Liu, Y. Wu, W. K. Pang, V. K. Peterson, X. Guo. Gallium-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 1542–1552.
 44. D. Rettenwander, C. A. Geiger, G. Amthauer. Synthesis and Crystal Chemistry of the Fast Li-Ion Conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Doped with Fe. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 8005–8009.
 45. Y. Zhang, F. Chen, J. Li, L. Zhang, J. Gu, D. Zhang, K. Saito, Q. Guo, P. Luo, S. Dong. Regulation mechanism of bottleneck size on Li^+ migration activation energy in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Electrochimica Acta.* 261 (2018) 137–142.
 46. S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0-2$). *J. Power Sources.* 196 (2011) 3342–3345.
 47. E. Hanc, W. Zajac, J. Molenda. Synthesis procedure and effect of Nd, Ca and Nb doping on structure and electrical conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets. *Solid State*

- Ionics. 262 (2014) 617–621.
48. A. Dumon, M. Huang, Y. Shen, C. –W. Nan. High Li ion conductivity in strontium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet. Solid State Ionics. 243 (2013) 36–41.
 49. S. Cao, S. Song, X. Xiang, Q. Hu, C. Zhang, Z. Xia, Y. Xu, W. Zha, J. Li, P. M. Gonzale, Y. –H. Han, F. Chen. Modeling, Preparation, and Elemental Doping of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet-Type Solid Electrolytes: A Review. Korean Ceramic Society. 56 (2019) 111–129.
 50. D. O. Shin, K. Oh, K. M. Kim, K. –Y. Park, B. Lee, Y. –G. Lee, K. Kang. Synergistic multi-doping effects on the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte for fast lithium ion conduction. Sci. Rep. 5 (2015) 18053.
 51. L. Buannic, B. Orayech, J. –M. L. D. Amo, J. Carrasco, N. A. Katcho, F. Aguesse, W. Manalastas, W. Zhang, J. Kilner, A. Llodes. Dual Substitution Strategy to Enhance Li^+ Ionic Conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte. Chem. Mater. 29 (2017) 1769–1778.
 52. Y. Luo, X. Li, Y. Zhang, L. Ge, H. Che, L. Guo. Electrochemical properties and structural stability of Ga- and Y- co-doping in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for lithium-ion batteries. Electrochimica Acta. 294 (2019) 217–225.

53. F. A. G. Daza, M. R. Bonill, A. Llordes, J. Carrasco, E. Akhmatskaya. Atomistic Insight into Ion Transport and Conductivity in Ga/Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 753–765.
54. M. Yi, T. Liu, J. Li, C. Wang, Y. Mo, X. Wang, Y. Wei. High Li-ion conductivity of Al-free $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte prepared by liquid-phase sintering. *J. Solid State Electrochem*. 23 (2019) 1249–1256.
55. J. Sakamoto, E. Rangasamy, H. Kim, Y. Kim, J. Wolfenstine. Synthesis of nano-scale fast ion conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Nanotechnology*. 24 (2013) 424005.
56. S. Yu, D. J. Siegel. Grain Boundary Contributions to Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). *Chem. Mater*. 29 (2017) 9639–9647.
57. N. J. Loh, L. Simao, C. A. Faller, A. D. Noni Jr, O. R. K. Montedo. A review of two-step sintering for ceramics. *Ceramics International*. 42 (2016) 12556–12572.
58. H. Imagawa, S. Ohta, Y. Kihira, T. Asaoka. Garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ synthesized by coprecipitation method and its lithium ion conductivity. *Solid State Ionics*. 262 (2014) 609–612.
59. S. Afyon, F. Krumeich, J. L. M. Rupp. A shortcut to

- garnet-type fast Li-ion conductors for all-solid state batteries. *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 18636–18648.
60. X. Huang, Y. Lu, Z. Song, K. Rui, Q. Wanga, T. Xiu, M. E. Badding, Z. Wen. Manipulating Li_2O atmosphere for sintering dense $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte. *Energy Storage Materials*. 22 (2019) 207–217.
61. Y. Matsuda, A. Sakaida, K. Sugimoto, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi. Sintering behavior and electrochemical properties of garnet-like lithium conductor $\text{Li}_{6.25}\text{M}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (M: Al^{3+} and Ga^{3+}). *Solid State Ionics*. 311 (2017) 69–74.

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) are one of the most promising energy storing devices, offering high volumetric and gravimetric energy density compared with other battery technologies. However, LIBs are suffering from safety issues due to the poor chemical stability and the flammability of organic liquid electrolytes. Solid state electrolytes are expected to solve such safety issues.

Since the initial study by Murugan et al. in 2007, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) garnet has received much attention attributed by its high ionic conductivity (10^{-3} to 10^{-4} S cm^{-1}), wide voltage window (0–4.5~9V Vs. Li/Li⁺), and its stability against Li metal electrode. LLZO can be crystallized into two forms of cubic (space group Ia-3d) and tetragonal (space group I4₁/acd) structure. As the cubic phase has two order magnitudes higher ionic conductivity compared to that of tetragonal phase, it is highly demanding to obtain cubic phase LLZO for the industrial needs. However, due to its requirement of high sintering temperature (>1200 °C) and unstable characteristic at room temperature, obtaining

stabilized cubic LLZO is challenging procedure. Therefore, introduce of super-valent cation doping such as Al^{3+} and Ga^{3+} into the system has been noticed as promising approach to stabilize the cubic LLZO. As the Li vacancies are formed when doping above elements for charge neutrality, the vacancy stabilizes the cubic phase by increasing the system entropy and thus, reducing the formation free energy.

Ga^{3+} is one of the most promising doping candidates attributed by its high ionic conductivity, therefore, have been widely adopted for previous works. However, the relationship between the ionic conductivity and its correlation with grain size is not clear for Ga-doped LLZO system, even though above factor critically affects the ionic conductivity of LLZO.

In this study, we investigated the correlation between grain size of Ga-doped LLZO and its ionic conductivity in order to optimize its electrochemical property. The grain size of Ga-doped LLZO has been controlled by changing the sintering temperature from 990 °C to 1150 °C by conventional sintering (CS) method and also by employing the two-step sintering (TSS) method (1150 °C for 1 sec-1000 °C for 8 h). The relative density of CS 990, 1000 and 1150 °C 0.3Ga-LLZO were all close to 94 %, while increasing the sintering temperature leads to increase of

grain size of sintered pellet. CS 1150°C 0.3Ga-LLZO pellet, which has the largest grain size of $\geq 200 \mu\text{m}$, showed the highest total ionic conductivity of $1.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Even though TSS 0.3Ga-LLZO had the highest relative density of 95.8 %, it showed lower total ionic conductivity of $9.97 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ compared to CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO due to its smaller grain size of $100 \sim 200 \mu\text{m}$. As increasing the grain size leads to an enhancement in the ratio of grain/grain boundaries, enlarging the grain size enhanced the total ionic conductivity by reducing the grain boundary resistance. Thus overall, above results indicate that the highest total ionic conductivity of 0.3Ga-LLZO was closely related to the grain size of sintered pellet.

For the sintered pellets with sintering temperature above 1000°C, abnormal grain growth was observed which can be explained by two possible causes. First, as the excessive amount of lithium source was used to obtain sintered pellet, lithium source could possibly decompose into Li_2O gas, which might condense to liquid phase at high sintering temperature (above 1000 °C) that could enhance the grain growth. Second, as the liquid Li-Ga-O compound forms at grain boundaries during high sintering temperature, the liquid phase could promote the sintering process by a

cation inter-diffusion between the grains and grain boundaries that could enhance the grain growth. From our result, Ga was uniformly distributed out entire whole bulk area for CS 990 °C 0.3Ga-LLZO, while Ga mainly resided as a form of LiGaO₂ at the grain boundaries for CS 1150 °C 0.3Ga-LLZO which was confirmed by SAED pattern.

Finally, the total ionic conductivity of sinter pellet was further optimized by controlling the Ga ion contents. From the results, 0.25Ga-LLZO sintered at 1150 °C for 8h (CS 1150 °C 0.25Ga-LLZO) showed the highest total ionic conductivity of $1.47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ with high relative density of 95.0 %. The highest total ionic conductivity of 0.25Ga-LLZO was attributed by its high density characteristic and low grain boundary resistance as its pellet showed larger grain size compared to 0.3Ga-LLZO. The Abnormal grain growth was also observed in 0.25Ga-LLZO due to presence of LiGaO₂ at grain boundary which was confirmed by SAED pattern. Therefore, Ga ion contents of 0.25 seems to be the optimum condition in order to achieve the highest ionic conductivity in the sintering condition of CS 1150 °C.

Keyword: All solid-state lithium ion battery, Solid state electrolyte, Grain size, Ga doped LLZO, Liquid phase sintering, Abnormal grain growth

Student Number: 2018-25731